

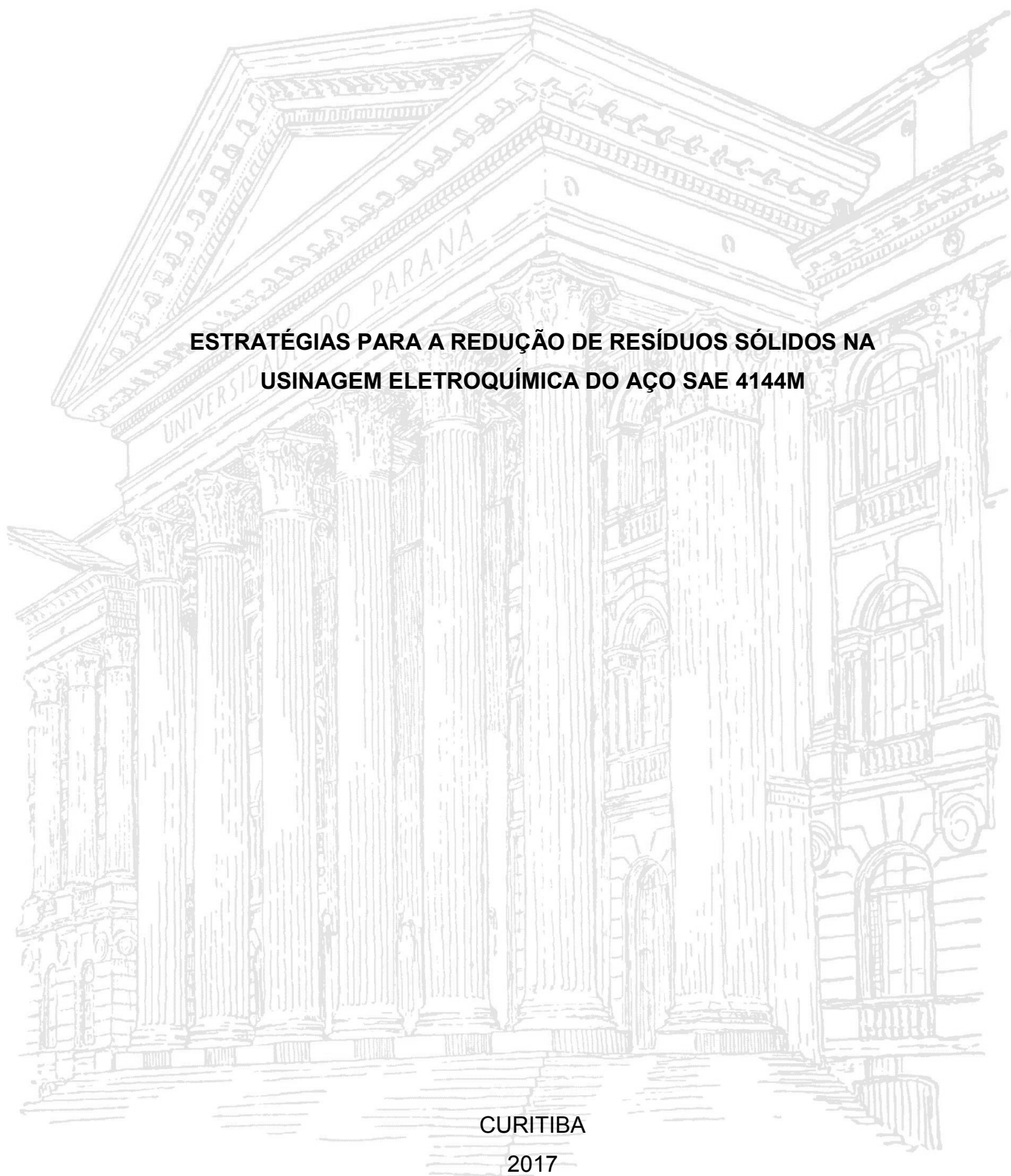
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GUSTAVO RIBEIRO CERCAL

**ESTRATÉGIAS PARA A REDUÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NA
USINAGEM ELETROQUÍMICA DO AÇO SAE 4144M**

CURITIBA

2017



GUSTAVO RIBEIRO CERCAL

**ESTRATÉGIAS PARA A REDUÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NA
USINAGEM ELETROQUÍMICA DO AÇO SAE 4144M**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti
Área de concentração: Físico-Química

CURITIBA
2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

C412e Cercal, Gustavo Ribeiro
 Estratégias para a redução de resíduos sólidos na usinagem eletroquímica do aço SAE 4144M /
 Gustavo Ribeiro Cercal. – Curitiba, 2017.
 134 p. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação
em Química, 2017.

Orientador: Marcio Vidotti.

1. Usinagem eletroquímica. 2. Redução resíduos sólidos. 3. Agentes complexantes. 4. Solução
eletrolítica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vidotti, Marcio. III. Título.

CDD: 541

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214

TERMO DE APROVAÇÃO

**ESTRATÉGIAS PARA A REDUÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NA
USINAGEM ELETROQUÍMICA DO AÇO SAE 4144M**

por

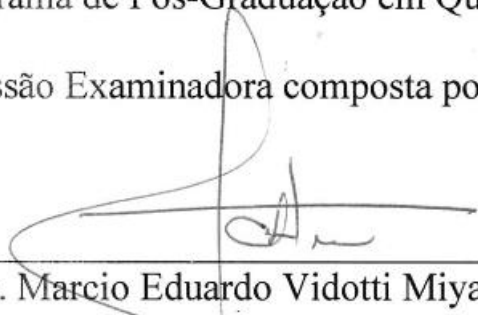
GUSTAVO RIBEIRO CERCAL

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de


Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:


Orientador:



Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Dep. de Química – UEL



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora
Dep. de Química – UFPR

Cidade, 29 de Setembro de 2017.

*Dedico à todas as pessoas que
saem diariamente da sua zona de
conforto em prol de construir um
mundo melhor, não só para si, mas
para todos.*

AGRADECIMENTOS

“Um salve” à coordenação do curso de pós graduação em química da UFPR, representada pela Prof.^a Dr^a Jaísa Fernandes Soares e em especial aos membros da banca examinadora de seleção do mestrado (Julho/2015), professores: Hebert Winnischofer, Luiz Pereira Ramos, Marco Tadeu Grassi e Rilton Alves de Freitas, os quais me deram um voto de confiança em cursar o mestrado em regime parcial, paralelamente ao meu trabalho em regime celetista.

“Um salve gigante” ao Marcio Vidotti e Izabel Riegel, que me receberam abertamente, nunca negaram ajuda ou qualquer ensinamento e me deram as ferramentas para conseguir trilhar esse caminho. Em especial ao Marcio, o qual me orientou em todo esse processo. Do fundo do coração, um muito obrigado a vocês.

“Um salve” aos professores Luiz Humberto, Marcio Bergamini, Elisa Orth, Harley, Bruno da Silva e novamente Izabel e Marcio, que cada um com seu jeito singular, puderam contribuir muito para meu crescimento e formação, durante a minha participação nas disciplinas da pós-graduação.

“Um salve” à Robert Bosch Ltda pelos recursos disponibilizados e aos respectivos colaboradores da empresa que muito me auxiliaram, entre os principais: Zequiel, Joelcio e Guillermo, pelo suporte e incentivo a traçar esse caminho; Alba, por me disponibilizar o aço SAE 4144M utilizado neste trabalho; Marco Valente, por auxílio nas análises de MEV, EDS, Espectroscopia Emissão Ótica; Sergião e Flávio, pela ajuda nos cortes da barra de aço SAE 4144M para fabricação de amostras; Antônio e Jackson, pela ajuda nas medições de Rugosidade R_a e R_z ; Rosi e Maikon, pela parceria e ajuda em medições no laboratório químico; Tiagão e Gil, pela parceria de sempre, ajuda e suporte técnico à fábrica durante minha ausência; além de toda a turma da TEF11 e TEF12 que torna o dia a dia mais alegre..

“Um incrível salve” para a persistência do Sr. Alexandre Moraes (Agência de Inovação da UFPR), que com meu auxílio e de Thais Freitas (Setor de MIT da Bosch), por vencer todas as burocracias da UFPR, Legislação Brasileira e Bosch, construindo assim o termo de pesquisa entre Bosch e UFPR que atrela essa dissertação de mestrado, visando proteger as duas instituições em termos de confidencialidade caso esse trabalho tivesse originado alguma propriedade intelectual. Vale ressaltar que foi o primeiro da história da UFPR neste conceito. (Processo na Agência Inovação UFPR nº 23075.098286/2015-71)

“Um salve” à parceria de toda a turma do GPMIn (Grupo de Pesquisa de Macromoléculas e Interfaces) e GCC (Grupo de pesquisa de Catálise e Cinética) da UFPR, em especial, Ana Letícia, Bruna, Adriana, Filipe, Leozito, Renan, Tati, Thais, Helô, Fran, Luzia, Mari, Sheila, Valmir, Sirlon, por todas as ajudas, dicas, ensinamentos e regalias no laboratório, em especial à Ana Luiza pelo valioso auxílio na execução das análises de FTIR.

E por fim, “um salve do tamanho do universo” para aquilo que tenho de mais importante na vida. À Deus, pelo dom da vida. À minha Mamuska, Dirlene, pela magnífica amizade, educação, carinho, ajuda e ser meu exemplo vivo do que é doar-se essencialmente em prol do que se acredita. Ao meu Papito, Amarildão, por todos os conselhos, motivação, amizade e ser o meu exemplo vivo do que é ter superação na vida. À minha Paixão, Lulu, pela confiança, respeito, parceria, compreensão nesse processo e ser meu exemplo vivo do que é ser apaixonado. Aos meus amigos pelo carinho de sempre e pela parceira em mais essa etapa da minha vida.

*“Faça o teu melhor, na condição
que você tem, enquanto você
não tem condições melhores,
para fazer melhor ainda!”
(Mario Sergio Cortella)*

RESUMO

A usinagem eletroquímica é amplamente aplicável para a produção de peças de ligas metálicas com alta qualidade e desempenho, caracterizada pela fabricação de complexas geometrias principalmente em materiais de alta dureza e difícil usinabilidade. Fundamenta-se no processo de dissolução anódica de uma peça de trabalho [ânodo (+), liga metálica] através da aproximação de contra eletrodo [cátodo (-)], sob presença de solução eletrolítica e a aplicação de uma diferença de potencial (voltagem). Os elevados níveis de densidades de corrente necessários, alta taxa de liberação de hidroxila no meio (devido reação catódica da água) e a presença exclusiva de sais inorgânicos (normalmente NaCl ou NaNO₃) dissolvidos em água para formar a solução eletrolítica, são os principais fatores que causam enorme geração oxihidróxidos metálicos neste processo. Em escala industrial, estes oxihidróxidos instantaneamente precipitam em solução e ocasionam dificuldades operacionais, como por exemplo, frequentes paradas para manutenção de dispositivos e contra eletrodos, processos adicionais para remoção desse resíduo sólido da superfície da peça de trabalho, do meio eletrolítico e também a necessidade do tratamento desse efluente para apropriado descarte no meio ambiente. Frente a este cenário, desenvolver alternativas para redução da geração do precipitado neste processo é a motivação deste projeto de pesquisa, visando no futuro, minimizar esses impactos negativos no processo industrial. Novas composições de soluções eletrolíticas foram propostas através da adição de agentes complexantes ou redutores, sempre avaliando o impacto em características importantes do processo como a taxa da dissolução anódica, qualidade superficial da peça de trabalho, caracterização do precipitado, propriedades da solução eletrolítica e métodos a serem aplicáveis para regenerar as novas configurações de eletrólito obtidas. Os parâmetros da dissolução anódica foram baseados no processo de usinagem eletroquímica do aço SAE 4144M presente na Robert Bosch Ltda para a fabricação de componente de bomba injetora para sistemas de combustão a Diesel, o qual utiliza solução eletrolítica de meio neutro em presença de 100 g.L⁻¹ NaCl.

Palavras chave: Usinagem eletroquímica. Redução resíduos sólidos. Agentes complexantes ou redutores na solução eletrolítica.

ABSTRACT

The electrochemical machining is widely applicable to produce metallic alloy parts with high quality and performance, it's characterized by manufacturing of complex geometries mainly on materials with high hardness and difficult machinability. It's based on the anodic dissolution process of workpiece [anode (+), metallic alloy] through counter electrode [cathode (-)] approximation, in presence of electrolyte and potential difference application (voltage). The high current density levels needed, high release rate of hydroxyl in the solution (due cathodic water reaction) and exclusive presence of inorganic salts (normally NaCl or NaNO₃) dissolved in water to create the electrolyte solution, are the main factors that cause high metallic hydr(oxides) generation in this process. In industrial scale, this hydr(oxides) immediately precipitate in the solution and cause some operational difficulties, for instance, frequent production stops for counter electrodes and devices maintenance, additional processes for solids residue removal from workpiece surface, electrolyte medium and the effluent treatment are needed for its appropriate discard in the environment. In view of this scenario, developing alternatives to reduce precipitate generation in this process is the research project motivation, aiming in the future, minimize these negatives impacts for industrial processes. New electrolyte composition proposals were made through addition of complexing or reducing agents, always evaluating the impact on important process characteristics as anodic dissolution rate, workpiece quality surface, precipitate characterization, electrolyte solution properties and methods to be applicable for regenerating new obtained electrolytes configurations. The anodic dissolution parameters were based on electrochemical machining process of SAE 4144M alloy present at Robert Bosch Ltda for the manufacture of an injection pump component for Diesel combustion systems, which use neutral aqueous solution in presence of 100 g.L⁻¹ NaCl, as electrolyte.

Key words: Electrochemical machining. Solid residue reduction. Electrolyte in presence of complexing or reducing agents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Impacto do precipitado gerado nos contra eletrodos e dispositivos utilizados processo industrial de usinagem eletroquímica do aço SAE 4144M presente Robert Bosch Ltda. Autoria própria.	22
Figura 2: Ilustração esquemática do processo de usinagem eletroquímica mostrando interação entre contra eletrodo (-) e peça de trabalho (+) mediante fluxo de eletrólito entre os mesmos. I – estado inicial; II – durante o processo; III – estado final. Adaptado ¹¹	24
Figura 3: Representação esquemática de célula de usinagem eletroquímica. (a) Superfície peça de trabalho no início da remoção material e formação de filmes de passivação; (b) Superfície peça de trabalho durante o processo; (c) Superfície peça de trabalho após o processo de usinagem eletroquímica. Adaptado ²⁵	25
Figura 4: Representação esquemática dos diferentes comportamentos de polarização anódica ($\log i \times E$), mostrando as regiões ativa (I), passiva (II) e transpassiva (IIIa, IIIb, IIIc). Adaptado ²⁴	28
Figura 5: Curvas de polarização potenciotáticas de Ferro em solução eletrolítica de NaCl e NaNO ₃ , em meio neutro realizadas com eletrodo de disco rotatório, velocidade ~20m/s, $dU/dt = 0,5 \text{ V/s}$ (vs. EPH). ²⁷	30
Figura 6: Representação esquemática interface metal/eletrólito durante processo de usinagem eletroquímica de Ferro em meio aquoso neutro em presença de NaNO ₃ . Adaptado ²⁷	31
Figura 7: Diagrama Termodinâmico de Pourbaix (pH vs. potencial) para sistema Fe-H ₂ O a 25°C em solução aquosa considerando a formação de óxidos hidratados (hidróxidos). Adaptado ⁵³	38
Figura 8: Esquema de equipamento de usinagem eletroquímica em ambiente industrial. Adaptado ¹⁸	41
Figura 9: Ilustração da complexação do Ferro com o agente complexante EDTA ⁴⁻ . (a) Molécula de EDTA tetracético; (b) Molécula de EDTA ⁴⁻ ionizada; (c) Fe ³⁺ complexado formando [Fe(EDTA)] ⁻ . Adaptado ^{62,65}	46
Figura 10: Características da estabilidade do EDTA em relação ao pH. Adaptado ⁶² ..	46
Figura 11: Comportamento redox do ácido L-ascórbico em solução aquosa. Adaptado ⁷⁷	48

Figura 12: Mecanismo da oxidação do ácido L-ascórbico em solução aquosa descrito por Fornaro e Coichev. Adaptado ⁷⁷	49
Figura 13: Espécie bicíclica hidratada do ácido deidroascorbato em solução aquosa de meio ácido;	50
Figura 14: Degradação do ácido deidroascórbico com formação do ácido 2,3-diceto-L-gulônico em pH > 5,3. Adaptado ^{76, 77, 78}	51
Figura 15: Estrutura sugerida para o complexo de Fe ²⁺ /ácido L-ascórbico. Adaptado ^{77, 78}	52
Figura 16: Fluxo de processamento do desbaste eletroquímico realizado em laboratório. Autoria própria.	55
Figura 17: Preparação da peça de trabalho para a usinagem eletroquímica e posição de medição da rugosidade superficial. Autoria própria.	56
Figura 18: Célula do eletroquímica padronizada em laboratório. Autoria própria.	62
Figura 19: Imagens da célula eletroquímica padronizada utilizando solução eletrolítica de referência antes/após a reação de dissolução anódica e condição superficial da peça de trabalho. Peça de trabalho: (a) antes do processo; (b) Logo após processo; (c) Peça após processo e etapa de limpeza. (d) contra eletrodo antes do processo; (e) Contra eletrodo logo após o processo. Autoria própria.	68
Figura 20: Análise microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da peça de trabalho antes da dissolução anódica [(a) e (b)] e após reação de dissolução anódica tanto do processo industrial [(c) e (d)] quanto da célula padronizada em laboratório [(e) e (f)]. Autoria própria.	69
Figura 21: Difrátograma de Raios X do precipitado adsorvido na superfície da peça e precipitado gerado tanto em ambiente industrial quanto em laboratório. Autoria própria ^{87 - 91}	72
Figura 22: Imagens de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) do reagente NaCl (a, b, c) e precipitados gerados em ambiente industrial na Robert Bosch (d, e, f) e precipitado gerado em laboratório (g, h, i,) ambos utilizando solução eletrolítica de referência (100g.L ⁻¹ NaC). Autoria própria.	73
Figura 23: Espectro de FTIR (Infravermelho por Transformada de Fourier) do reagente NaCl (curva preta), precipitados gerados em ambiente industrial na Robert Bosch (curva vermelha) e precipitado gerado em laboratório (curva azul), ambos em solução eletrolítica de referência (100g.L ⁻¹ NaCl). Autoria própria. ⁹²⁻¹⁰⁸	75

Figura 24: Espectros UV-Vis e curvas analíticas em $\lambda = 474$ nm para solução aquosa NaCl + EDTA em relação a Fe^{2+} [(a) e (c)] e Fe^{3+} [(b) e (d)]. Autoria própria.....	78
Figura 25: Variação do pH sob a influência da concentração de EDTA na solução eletrolítica. Autoria Própria.	80
Figura 26: Avaliação da quantidade de precipitado gerado (a) e concentração de $[\text{Fe}^{n+}]$ após o processo (b), sob a influência da concentração de EDTA na solução eletrolítica. Autoria Própria.	81
Figura 27: Influência da redução da concentração de NaCl em presença de agente complexante. (a) taxa de remoção de material; (b) condutividade do eletrólito; (c) precipitado gerado no eletrólito. Autoria própria.....	83
Figura 28: Proposta de comportamento redox entre ácido (L) ascórbico e íons Fe^{n+} na solução eletrolítica.....	85
Figura 29: Espectros UV-Vis e curvas analíticas em $\lambda = 350$ nm para solução aquosa NaCl + Ácido (L) Ascórbico em relação a Fe^{2+} [(a) e (c)] e Fe^{3+} [(b) e (d)], em meio ácido. Autoria própria	87
Figura 30: Espectros UV-Vis considerando concentração de Fe^{2+} (a) e Fe^{3+} (b) em excesso em relação a ácido L-ascórbico em meio ácido. Autoria própria.....	88
Figura 31: Espectros UV-Vis e curvas analíticas em $\lambda = 525$ nm para solução aquosa NaCl + Ácido (L) Ascórbico em relação a Fe^{2+} [(a) e (c)] e Fe^{3+} [(b) e (d)], em meio alcalino. Autoria própria.....	90
Figura 32: Comportamento do pH sob a influência da adição de ácido (L) Ascórbico (AA) na solução eletrolítica. Autoria Própria.....	92
Figura 33: Influência do pH final do eletrólito na coloração da solução eletrolítica em presença de ácido ascórbico, após a dissolução anódica do aço SAE 4144M e centrifugação. (a) 100 g.L^{-1} NaCl + 10 g.L^{-1} AA $\text{pH}_{\text{Final}} = 5,4$; (b) 100 g.L^{-1} NaCl + 20 g.L^{-1} AA $\text{pH}_{\text{Final}} = 3,7$; (c) 100 g.L^{-1} NaCl + 30 g.L^{-1} AA $\text{pH}_{\text{Final}} = 3,0$;.....	92
Figura 34: Avaliação da quantidade de precipitado gerado (a) e concentração de $[\text{Fe}^{n+}]$ após o processo (b), sob da adição de ácido (L) Ascórbico (AA) na solução eletrolítica. Autoria Própria.	94
Figura 35: Influência do pH em proporção 100 g.L^{-1} NaCl + 20 g.L^{-1} ácido (L) ascórbico em relação solução de referência. (a) Precipitado gerado no processo; (b) pH do eletrólito; (c) concentração $[\text{Fe}^{n+}]$ em solução. Autoria própria	96
Figura 36: Imagens de MEV das peças de trabalho após a dissolução anódica em diferentes composições de solução eletrolítica. (a) e (b) 100 g.L^{-1} NaCl; (c) e (d)	

100g.L ⁻¹ NaCl + 15g.L ⁻¹ EDTA; (e) e (f) 100 g.L ⁻¹ NaCl + 20g.L ⁻¹ Ácido (L) Ascórbico em meio ácido; (g) e (h) 100g.L ⁻¹ NaCl + 20 g.L ⁻¹ Ácido (L) Ascórbico em meio alcalino. Autoria Própria.	98
Figura 37: Imagens de MEV dos precipitados gerados após processo de dissolução anódica do aço SAE 4144M em diferentes composições de solução eletrolítica. (a), (b) e (c) 100 g.L ⁻¹ NaCl; (e), (d) e (f) 100g.L ⁻¹ NaCl + 15g.L ⁻¹ EDTA; (g), (h) e (i) 100 g.L ⁻¹ NaCl + 20g.L ⁻¹ Ácido (L) Ascórbico em meio ácido; (j), (k) e (L) 100g.L ⁻¹ NaCl + 20 g.L ⁻¹ Ácido (L) Ascórbico em meio alcalino. Autoria Própria.....	100
Figura 38: Análise comparativa da composição do precipitado gerado da solução eletrolítica de referência (espectro azul) em relação a solução eletrolítica de 100g.L ⁻¹ NaCl e 15 g.L ⁻¹ EDTA (espectro verde-claro). Autoria própria. ^{92-108, 112-114}	102
Figura 39: Análise comparativa da composição do precipitado gerado da solução eletrolítica de referência (espectro azul) em relação a solução eletrolítica de 100g.L ⁻¹ NaCl e 20 g.L ⁻¹ Ácido (L) Ascórbico em meio ácido (espectro marron) e 100g.L ⁻¹ NaCl e 20 g.L ⁻¹ Ácido (L) Ascórbico em meio alcalino (espectro laranja). Autoria própria. ^{92-108, 115-117}	103
Figura 40: Proposta de regeneração da solução eletrolítica em presença de agente redutor [100g.L ⁻¹ NaCl + 20g.L ⁻¹ Ácido (L) Ascórbico) em pH < 5,0], baseado no trabalho de Skinn e colaboradores ^{118,119} . Autoria Própria.	108
Figura 41: Esquema das possíveis reações envolvidas nas células eletroquímicas de dissolução anódica e eletrodeposição descritas na proposta de regeneração da solução eletrolítica em presença de agente redutor [100g.L ⁻¹ NaCl + 20g.L ⁻¹ Ácido (L) Ascórbico) em pH < 5,0], baseado no trabalho de Skinn e colaboradores ^{118,119} . Autoria Própria	109
Figura 42: Histórico Escolar do desempenho acadêmico do mestrado. Retirado do portal Siga da UFPR.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificação da composição química do Aço SAE 4144M. ²³	23
Tabela 2: Potenciais Padrão de Redução (vs. EPH) dos metais presentes na liga do aço SAE 4144M. ^{23,26}	27
Tabela 3: Características da dissolução anódica de alguns metais em sistemas de usinagem eletroquímica. Adaptado ^{24, 28-33, 38, 39,}	29
Tabela 4: Exemplos de possíveis reações catódicas em relação a ânions presentes na solução eletrolítica com potencial formação de aquocomplexos durante o processo de dissolução anódica de liga metálica de Fe e/ou Ni. ^{26, 29, 30, 39}	32
Tabela 5: Constantes do produto de solubilidade a 25°C (K_{ps}) de possíveis oxihidróxidos formados durante processo de usinagem eletroquímica do aço SAE 4144M. ^{23,51}	36
Tabela 6: Possíveis reações no sistema Fe-H ₂ O entre as espécies mais estáveis em meio aquoso para construção do diagrama de Pourbaix para Fe-H ₂ O (Figura 7). Retirado ⁵³	38
Tabela 7: Valores do Logaritmo das constantes de equilíbrio de formação, considerando os possíveis (aquo)complexos em relação a ânions inorgânicos e agentes complexantes orgânicos com potencial adição na solução eletrolítica da usinagem do aço SAE 4144M ^{23,51}	44
Tabela 8: Valores de constantes de equilíbrio para complexos de ácido ascórbico com alguns íons metálicos de transição a 25°C em meios de diferente força iônica (I). Adaptado ⁷⁷	52
Tabela 9: Configurações das soluções eletrolíticas para avaliação do desempenho com a adição de agente complexante (EDTA tetrassódico). Autoria própria.	59
Tabela 10: Configurações das soluções eletrolíticas para avaliação do desempenho com a adição de agente redutor (ácido L-ascórbico). Autoria própria.	60
Tabela 11: Parâmetros padronizados para mimetização reação de dissolução anódica do aço SAE 4144M em laboratório. Autoria própria.....	61
Tabela 12: Amostras para varredura em UV-Vis (de “a” até “i” e construção da curva analítica na determinação de $[Fe^{n+}]$ na solução eletrolítica de NaCl e EDTA tetrassódico. Autoria própria.....	64

Tabela 13: Amostras para varredura em UV-Vis (de “a” até “i” e construção da curva analítica na determinação de $[\text{Fe}^{n+}]$ na solução eletrolítica de NaCl e ácido L-ascórbico. Autoria própria.	65
Tabela 14: Análise da composição química do aço SAE 4144M utilizado nos experimentos via espectrometria de emissão ótica. Autoria própria. ²³	66
Tabela 15: Resultados da padronização da célula eletroquímica em laboratório utilizando a solução eletrolítica de referência ($100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$; $6,5 \leq \text{pH}_{\text{inicial}} \leq 7,5$). Autoria própria.....	71
Tabela 16: Análise de espectrofotometria de emissão ótica para determinação da composição do aço SAE 4144M antes e após processo de dissolução anódica em diferentes composições de solução eletrolítica. Autoria própria. ²³	99

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AA	-	Ácido Ascórbico
DRX	-	Difratometria de Raios X
EDTA	-	Ácido etilenodiamino tetra acético
ECM	-	Electrochemical Machining (Usinagem Eletroquímica)
FTIR	-	Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	-	Microscópio Eletrônio de Varredura
MRR	-	Material removal rate (taxa de remoção de material)
ICDD	-	International Centre for Diffraction Data
JCPDS	-	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
PEEK	-	Polieteretercetona
R _a	-	Média aritmética de todos os desvios micro geométricos
R _z	-	Média aritmética dos 5 maiores desvios micro geométricos
SAE	-	Society of Automotive Engineers
UV-Vis	-	Ultra-Violeta Visível
A	-	Âmperes
V	-	Volts
λ	-	Comprimento de onda
nm	-	Nanômetro (1 m = 10 ⁻⁹ nm)
mm	-	Milímetro

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	21
1.1	CONTEXTO DA USINAGEM ELETROQUÍMICA	21
1.2	CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	21
1.3	MOTIVAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	23
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1	FUNDAMENTOS DA USINAGEM ELETROQUÍMICA	24
2.1.1	MECANISMO DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA.....	26
2.1.2	CARACTERIZAÇÃO DA USINAGEM ELETROQUÍMICA	32
2.2	OXIHIDRÓXIDOS METÁLICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS	34
2.2.1	CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE (K_{ps}).....	35
2.2.2	DIAGRAMA TERMODINÂMICO DE POURBAIX	37
2.3	ESTRATÉGIAS PARA MINIMIZAR GERAÇÃO DE PRECIPITADO NA USINAGEM ELETROQUÍMICA	39
2.3.1	GERENCIAMENTO DO PRECIPITADO GERADO EM AMBIENTE INDUSTRIAL.....	39
2.3.2	ADIÇÃO DE AGENTE COMPLEXANTE	42
2.3.2.1	Propriedades dos agentes complexantes	42
2.3.2.2	EDTA Tetrasódico em solução aquosa.....	45
2.3.3	ADIÇÃO DE AGENTE REDUTOR NA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA.....	47
2.3.3.1	Propriedades dos agentes complexantes	47
2.3.3.2	Ácido (L) ascórbico em solução aquosa	47
3.	OBJETIVOS	53
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1	PROCESSAMENTO DA PEÇA DE TRABALHO	56
4.2	PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO	57
4.2.1	SOLUÇÃO ELETROLÍTICA DE REFERÊNCIA	57
4.2.2	SOLUÇÃO ELETROLÍTICA COM ADIÇÃO DE AGENTE COMPLEXANTE.....	58
4.2.3	SOLUÇÃO ELETROLÍTICA COM ADIÇÃO DE AGENTE REDUTOR	59
4.3	PARÂMETROS DA CÉLULA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA EM LABORATÓRIO .	60
4.4	REMOÇÃO DO PRECIPITADO GERADO APÓS REAÇÃO.....	62
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO PRECIPITADO	63
4.6	CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS.....	63
4.6.1	PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS.....	63

4.6.2	DETERMINAÇÃO DE $[Fe^{n+}]$ NO ELETRÓLITO APÓS REAÇÃO	63
4.6.2.1	Curva Analítica da solução eletrolítica com NaCl e EDTA tetrassódico	63
4.6.2.2	Curva analítica para solução eletrolítica com NaCl e Ácido (L) Ascórbico	64
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
5.1	PEÇA DE TRABALHO PREVIAMENTE À DISSOLUÇÃO ANÓDICA	66
5.2	REPRODUÇÃO DA REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA	67
5.2.1	SUPERFÍCIE DA PEÇA DE TRABALHO	68
5.2.2	CARACTERÍSTICAS DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA DE REFERÊNCIA.....	70
5.2.3	CARACTERIZAÇÃO DO PRECIPITADO PROCESSO INDUSTRIAL VS. LABORATÓRIO	71
5.3	MODIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA VISANDO REDUÇÃO DA GERAÇÃO DE PRECIPITADO	76
5.3.1	ADIÇÃO DE AGENTE COMPLEXANTE AO ELETRÓLITO.....	76
5.3.1.1	Determinação de Fe^{n+} via UV-Vis – Curva Analítica NaCl e EDTA.....	76
5.3.1.2	Influência da concentração de agente complexante no desempenho do eletrólito em presença de NaCl.....	79
5.3.1.3	Influência da concentração de NaCl no desempenho do eletrólito em presença de agente complexante	82
5.3.1.4	Definição da configuração “ótima” do eletrólito em presença de NaCl e agente complexante	84
5.3.2	ADIÇÃO DE AGENTE REDUTOR AO ELETRÓLITO	84
5.3.2.1	Determinação de Fe^{n+} via UV-Vis – Curva Analítica NaCl e Ácido (L) Ascórbico	85
5.3.2.2	Influência da concentração de agente redutor no desempenho do eletrólito em presença de NaCl.....	91
5.3.2.3	Influência do pH no desempenho do eletrólito em presença de agente redutor e NaCl	94
5.3.2.4	Definição da configuração “ótima” do eletrólito em presença de NaCl e agente redutor	97
5.4	CARACTERIZAÇÃO DA PEÇA APÓS DISSOLUÇÃO ANÓDICA.....	97
5.5	CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS GERADOS	99
5.6	MÉTODOS PARA REGENERAÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES ÓTIMAS DE ELETRÓLITO PROPOSTAS	104
5.6.1	REGENERAÇÃO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM PRESENÇA DE AGENTE COMPLEXANTE	104
5.6.2	REGENERAÇÃO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM PRESENÇA DE AGENTE REDUTOR.....	105
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	110
6.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111

6.2	DESEMPENHO ACADÊMICO	112
7.	REFERÊNCIAS.....	114
	APÊNDICE A: CÁLCULOS TEÓRICOS PARA ANÁLISES BALANÇO DE MASSA.....	124
	APÊNDICE A.1: ESTIMATIVA DA QUANTIDADE DE ÍONS METÁLICOS REMOVIDOS DA PEÇA DE TRABALHO BASEADO NA LEI DE FARADAY	124
	APÊNDICE A.2: BALANÇO DE MASSA TEÓRICO PARA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM PRESENÇA DE AGENTE COMPLEXANTE (NaCl E EDTA).....	126
	APÊNDICE A.3: BALANÇO DE MASSA TEÓRICO PARA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM PRESENÇA DE AGENTE REDUTOR [NaCl E ÁCIDO (L) ASCÓRBICO]	128
	APÊNDICE B: RESULTADOS DETALHADOS DA MODIFICAÇÃO DO ELETRÓLITO	131
	APÊNDICE B.1 NaCl + EDTA → INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE AGENTE COMPLEXANTE	131
	APÊNDICE B.2: NaCl + EDTA → INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl EM PRESENÇA DE AGENTE COMPLEXANTE.....	132
	APÊNDICE B.3: NaCl + ÁCIDO (L) ASCÓRBICO → INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO AGENTE REDUTOR.....	133
	APÊNDICE B.4: NaCl + ÁCIDO (L) ASCÓRBICO → INFLUÊNCIA DO pH (MEIO ALCALINO).....	134
	APÊNDICE C: GEOMETRIA DO CONTRA ELETRODO UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS.....	135

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO DA USINAGEM ELETROQUÍMICA

O avanço da ciência e da engenharia permite a fabricação de produtos com maior inserção de tecnologia e padrões de qualidade mais rígidos, os quais são demandados pela indústria e pela sociedade. Para isso, o processamento de materiais metálicos e o desenvolvimento de processos avançados de remoção de material, ou seja, processos que dão forma, dimensão e acabamento a peças por ação de uma ferramenta (usinagem), vem crescendo nas últimas décadas visando atender a estas demandas.¹⁻³

Dentre esses processos avançados, a usinagem eletroquímica ocupa um papel fundamental, pois permite o processamento de geometrias complexas⁴ e micro fabricação^{5,6} em materiais metálicos de baixa usinabilidade e de alta dureza (como por exemplo: titânio⁷, aço inoxidável⁸⁻¹⁰, materiais refratários¹¹, entre outros) sem gerar qualquer tensão residual, deformação plástica, fadiga ou rebarbas, assegurando ainda acabamento superficial de baixa rugosidade.¹²⁻¹⁴ Isso se dá pelo fato que o mecanismo de remoção de material é eletroquímico ao invés de físico (como nos processos convencionais de usinagem), sendo as principais vantagens: a independência das propriedades mecânicas do material a ser processado e o baixo desgaste mecânico do contra eletrodo (ferramenta).^{11,15,16} Tais características fazem desse processo um método efetivo para a manufatura de uma ampla variedade de componentes para indústria aeronáutica, automotiva, de componentes eletrônicos, material bélico e médico, tais como: lâminas de turbinas, bloco de motores, bombas injetoras de combustível, engrenagens, moldes e matrizes, micro fabricação de componentes eletrônicos, projéteis de artilharia, implantes cirúrgicos e entre outros.^{11,15,17}

1.2 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

O processo de usinagem eletroquímica é fundamentado na dissolução anódica de uma liga metálica. Determinada magnitude de diferença de potencial (voltagem) é aplicado entre essa liga metálica (ânodo) e um contra eletrodo (cátodo) em solução eletrolítica, observando-se a dissolução desta liga metálica por meio da geração de corrente.^{15,16}

Geralmente, a solução eletrolítica utilizada é composta de solução aquosa na presença de sais inorgânicos (por exemplo: NaCl ou NaNO₃), sendo assim, o metal dissolvido acaba precipitando em solução na forma de oxihidróxido.^{15,18} As partes isolantes dos dispositivos e contra eletrodos normalmente são feitas de polímeros de alta resistência mecânica [como por exemplo: plásticos à base de resina polietereetercetona (PEEK), poliuretano ou laminado epóxi com fibra de vidro], os quais delimitam a área útil de trabalho e consequentemente dão a forma geométrica especificada à liga metálica.

Além de necessária a destinação final deste resíduo sólido, é observado no dia a dia do processo industrial, que esses oxihidróxidos metálicos permanecem adsorvidos na superfície dos dispositivos e contra eletrodos utilizados na usinagem eletroquímica (Figura 1). Este precipitado aderido nessas regiões causa dificuldades operacionais, tais como: necessidade de troca diária de contra eletrodos, frequentes paradas para manutenção e limpeza dos equipamentos e dispositivos; restrição de corrente elétrica devido isolamento das áreas de desbaste e contatos elétricos, e a remoção desse particulado do meio eletrolítico via centrifugação e/ou filtração.^{18,19}

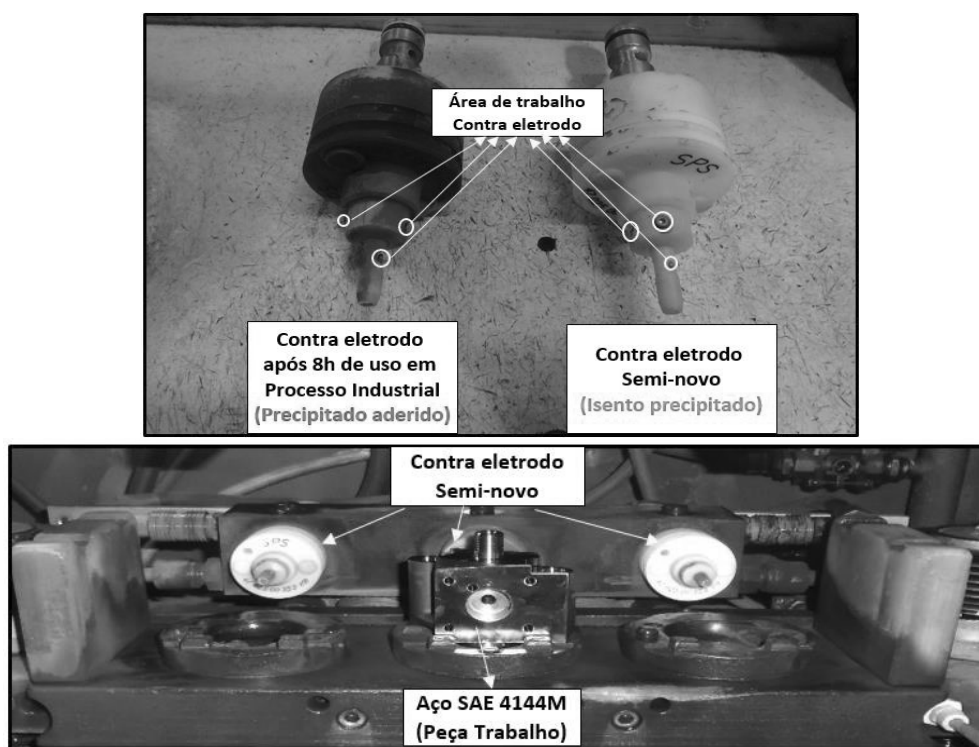


Figura 1: Impacto do precipitado gerado nos contra eletrodos e dispositivos utilizados processo industrial de usinagem eletroquímica do aço SAE 4144M presente Robert Bosch Ltda. Autoria própria.

1.3 MOTIVAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Criar alternativas para redução da geração do precipitado na reação de dissolução anódica, afetando o mínimo possível na eficiência do processo de usinagem eletroquímica é a motivação deste projeto de pesquisa. Portanto, mediante menor quantidade de precipitado gerado, espera-se em ambiente industrial tanto uma menor frequência de troca dos contra eletrodos e paradas para limpeza dos dispositivos (ocasionando em maior produtividade), quanto gerar um potencial para redução de custos na manutenção dos processos de remoção deste sólido do eletrólito (centrifugação e/ou filtração) e destinação final.

O processo de usinagem eletroquímica industrial a ser estudado no presente trabalho utiliza uma solução eletrolítica de 100 g.L⁻¹ NaCl em meio aquoso neutro e o material a ser usinado é um componente de uma bomba injetora em sistemas de combustão a Diesel fabricada pela Robert Bosch Ltda, material este composto da liga metálica SAE 4144M tratada termicamente com microestrutura martensítica revenida e dureza superficial de 38 HRC, ou seja, um material de alta dureza e difícil usinabilidade frente aos processos de usinagem convencionais. Sua especificação em relação a composição química é apresentada na Tabela 1.²⁰⁻²³

Elemento	Composição (%) Aço SAE 4144M
Carbono (C)	0,42 a 0,46
Silício (Si)	0,20 a 0,30
Manganês (Mn)	0,90 a 1,10
Fósforo (P)	Máx. 0,025
Enxofre (S)	0,010 a 0,020
Cromo (Cr)	1,15 a 1,30
Níquel (Ni)	Máx. 0,25
Molibdênio (Mo)	0,25 a 0,35
Cobre (Cu)	Máx. 0,35
Ferro (Fe)	Restante

Tabela 1: Especificação da composição química do Aço SAE 4144M.²³

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FUNDAMENTOS DA USINAGEM ELETROQUÍMICA

A usinagem eletroquímica é um processo avançado fundamentado na remoção de material controlada por corrosão forçada, ou seja, pela dissolução anódica de uma peça de trabalho [ânodo (+)] composta de uma liga metálica (geralmente ferrosa). A aproximação de um contra eletrodo [cátodo (-)] configurado geometricamente para reproduzir determinada forma nesta peça de trabalho, somado com a ação de uma solução eletrolítica e a aplicação de uma diferença de potencial (voltagem), promove a ocorrência da reação eletroquímica evidenciada pela geração de corrente faradaica. O principal objetivo é atingir especificações geométricas requeridas pela peça de trabalho, as quais, são definidas pelas suas futuras condições de aplicação. A Figura 2 ilustra como ocorre o processo macroscopicamente e o efeito do processo na peça de trabalho (+).^{15,16,18}

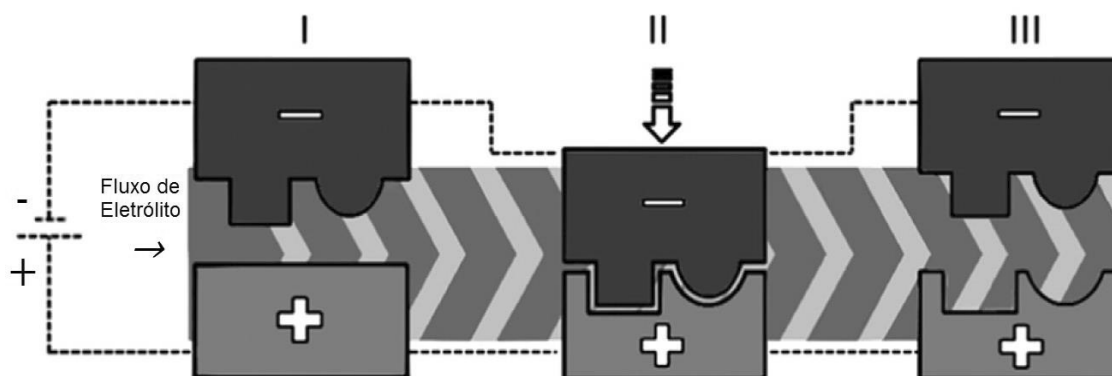


Figura 2: Ilustração esquemática do processo de usinagem eletroquímica mostrando interação entre contra eletrodo (-) e peça de trabalho (+) mediante fluxo de eletrólito entre os mesmos. I – estado inicial; II – durante o processo; III – estado final. Adaptado¹¹

Este processo é genericamente caracterizado por altas densidades de corrente ($10 \sim 300 \text{ A/cm}^2$), intensa velocidade de fluxo de eletrólito ($5 \sim 50 \text{ m.s}^{-1}$) e controle da distância entre os eletrodos ($0,5 \sim 1,5 \text{ mm}$) se torna essencial para representação eficiente da geometria desejada na peça de trabalho, entretanto o contato mecânico entre estes deve ser evitado para minimizar a geração de curtos circuitos, bem como a formação de superfície irregular na peça de trabalho. Além disso, comumente é atingida uma taxa de

dissolução acima de $10 \text{ mm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e utilizados sais inorgânicos (geralmente: NaCl ou NaNO_3) dissolvidos em água para formação da solução eletrolítica.²⁴

Mohammed e Wang²⁵ detalham como ocorre o processo de dissolução anódica na usinagem eletroquímica. A representação esquemática da célula eletroquímica (Figura 3), bem como a descrição das etapas do processo são apresentadas a seguir:

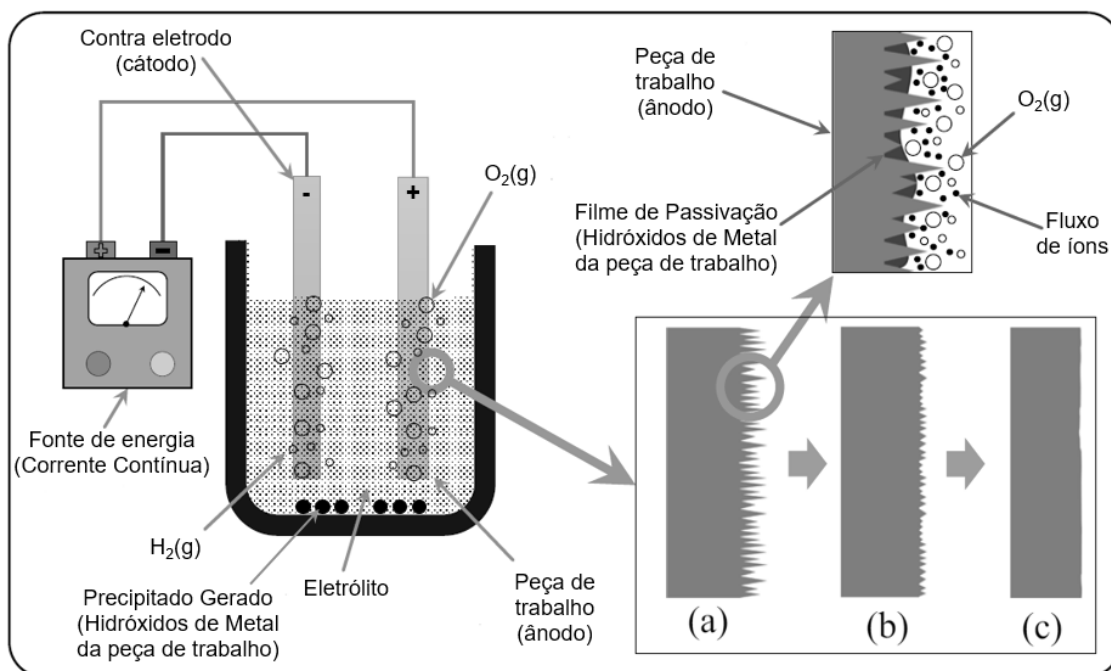


Figura 3: Representação esquemática de célula de usinagem eletroquímica. (a) Superfície peça de trabalho no início da remoção material e formação de filmes de passivação; (b) Superfície peça de trabalho durante o processo; (c) Superfície peça de trabalho após o processo de usinagem eletroquímica. Adaptado²⁵

- (i) Peça de trabalho e contra eletrodo são conectados respectivamente ao terminal positivo (ânodo) e negativo (cátodo) da fonte de energia de corrente contínua e imersos em solução eletrolítica.
- (ii) É aplicado uma diferença de potencial fixo e contínuo entre o eletrodo de trabalho (liga metálica) e o contra eletrodo, permitindo a passagem de corrente contínua na célula eletroquímica. Essa diferença de potencial geralmente tem a ordem de magnitude de 2~40V, dependendo da característica do material a ser processado e as especificações a serem alcançadas. A carga elétrica gerada no processo promove a dissolução dos íons metálicos a partir da superfície da liga metálica (peça de trabalho);
- (iii) Os íons metálicos dissolvidos anodicamente em meio aquoso se depositam na forma de oxihidróxidos metálicos sobre a superfície da peça de trabalho (filmes de passivação

conforme Figura 3a), criando-se regiões de resistência elétrica. O processo permanece sob constante aplicação de potencial, sendo a densidade de corrente obtida inversamente proporcional a resistência elétrica criada por estes filmes de passivação. Por fim, a taxa de remoção de material da peça de trabalho é proporcional a densidade de corrente obtida e o tempo de processamento até se alcançar o acabamento superficial desejado (Figura 3b até 3c);

- (iv) A solução eletrolítica é mantida em circuito fechado em fluxo turbulento durante todo o processo tanto para a remoção dos oxihidróxidos formados sob a superfície da peça de trabalho quanto para promover a troca iônica e dissipar o calor gerado durante o processo;
- (v) $H_2(g)$ e $O_2(g)$ são formados respectivamente no cátodo e ânodo, em decorrência das reações eletroquímicas de evolução dessas substâncias em soluções aquosa (para Níquel e Ferro por exemplo, a evolução oxigênio acontece em potenciais superiores a 1,6V em soluções eletrolíticas de meio neutro).²⁵

Redução da $H_2O \rightarrow$ Evolução Hidrogênio (cátodo): $H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

Oxidação da $H_2O \rightarrow$ Evolução Oxigênio (ânodo): $2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$

2.1.1 MECANISMO DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA

Lohengel e colaboradores¹⁵ propõem as reações eletroquímicas envolvidas nas interfaces dos eletrodos no processo de dissolução anódica. Genericamente sob a aplicação de um potencial fixo e contínuo, os metais (Me) presentes na composição peça de trabalho são oxidados em meio aquoso mediante a redução da molécula da água no contra eletrodo como descrito abaixo, onde “n” é a valência do(s) cátion(s) metálico(s) dissolvido(s) da peça de trabalho e dependente do balanceamento estequiométrico em relação ao número de elétrons envolvidos nas reações.

Peça de trabalho (ânodo): $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$

Contra eletrodo (cátodo): $2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-(aq)$ $E^0 = -0,828 \text{ V (vs. EPH)}$

Reação Global: $Me + nH_2O(l) \rightarrow nH_{2(g)} + Me(OH)_n(s) \downarrow$

No processo de usinagem eletroquímica, tratando-se do aço SAE 4144M (liga metálica de estudo no presente trabalho), é possível a ocorrência da dissolução anódica dos metais descritos na Tabela 2, sendo apresentados os respectivos percentuais na composição do aço e os potenciais padrão de redução na temperatura de 25°C e pressão

de 1 atm em solução aquosa^{23,26}, como previamente evidenciados na literatura casos isolados para ferro²⁷⁻²⁹ níquel²⁸⁻³², cobre³³, molibdênio^{34,35} e cromo³⁶. Adicionalmente, na superfície do contra eletrodo são possíveis a ocorrência de reações catódicas paralelas à reação de redução da água (evolução de hidrogênio), tais reações são dependentes principalmente da natureza dos ânions presentes da solução eletrolítica utilizada no sistema.^{15, 16}

Metal presente na liga aço SAE 4144M²³	Composição (%) Aço SAE 4144M²³	Potencial Padrão de Redução²⁶ (vs. EPH)	
Manganês (Mn)	0,90 a 1,10	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$ $\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	$E^\circ = -1,185 \text{ V}$ $E^\circ = +1,542 \text{ V}$
Cromo (Cr)	1,15 a 1,30	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$ $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$ $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	$E^\circ = -0,913 \text{ V}$ $E^\circ = -0,744 \text{ V}$ $E^\circ = -0,407 \text{ V}$
Níquel (Ni)	Máx. 0,25	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	$E^\circ = -0,257 \text{ V}$
Molibdênio (Mo)	0,25 a 0,35	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}$	$E^\circ = -0,200 \text{ V}$
Cobre (Cu)	Máx. 0,35	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $\text{Cu}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	$E^\circ = +0,153 \text{ V}$ $E^\circ = +0,342 \text{ V}$ $E^\circ = +0,521 \text{ V}$ $E^\circ = +2,400 \text{ V}$
Ferro (Fe)	95 ~ 97	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$E^\circ = -0,447 \text{ V}$ $E^\circ = -0,037 \text{ V}$ $E^\circ = +0,771 \text{ V}$

Tabela 2: *Potenciais Padrão de Redução (vs. EPH) dos metais presentes na liga do aço SAE 4144M.*^{23,26}

Datta²⁴ em seu estudo sobre altas taxas dissolução anódica de metais, propõe que a natureza das reações eletroquímicas envolvidas são dependentes da composição tanto da liga metálica utilizada como peça de trabalho, quanto da composição da solução eletrolítica presentes no sistema (interface entre metal-eletrólito). A Figura 4 representa os possíveis comportamentos encontrados na polarização anódica da peça de trabalho durante o processo de dissolução anódica.

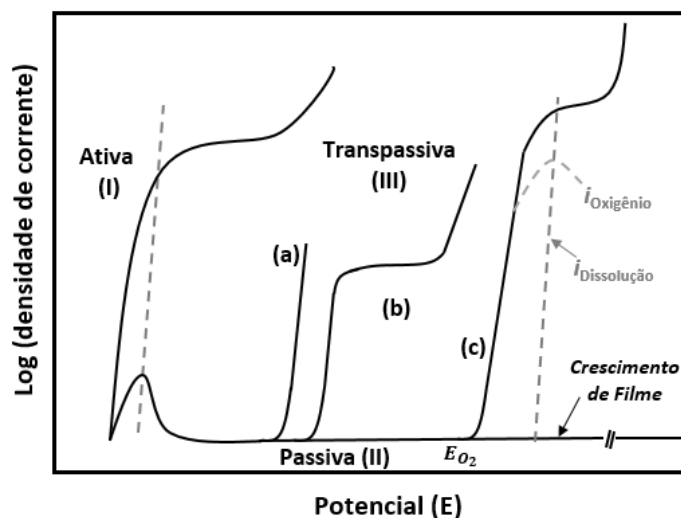


Figura 4: Representação esquemática dos diferentes comportamentos de polarização anódica ($\log i \times E$), mostrando as regiões ativa (I), passiva (II) e transpassiva (IIIa, IIIb, IIIc). Adaptado²⁴

A região ativa (I) é caracterizada pelo aumento significativo da densidade de corrente com o aumento do potencial aplicado, observando-se nessa etapa uma taxa significativa de dissolução dos metais da peça de trabalho através da passagem direta de íons metálicos para o seio da solução eletrolítica na forma hidratada ou complexada.²⁴

Na região passiva (II), filmes de passivação de oxihidróxidos dos metais dissolvidos são gerados sob a superfície da peça de trabalho, os quais criam resistência adicional para a continuidade do processo em altas taxas de dissolução. A densidade de corrente durante a dissolução nesta região é controlada também pela taxa de dissolução desse filme de passivação, o qual é dependente da condutividade iônica e da solubilidade do filme na solução eletrolítica. Entretanto, a espessura, composição, estabilidade e propriedades elétricas desse filme de passivação novamente são dependentes da natureza da liga metálica da peça de trabalho em contato com a solução eletrolítica e da magnitude do potencial aplicado.²⁴

Já na região transpassiva (III), três diferentes sub-comportamentos podem ser encontrados. Esta região é caracterizada pelo acréscimo da densidade de corrente após a região passiva, causada pelo aumento do potencial aplicado. O detalhamento desses três possíveis sub-comportamentos (IIIa, IIIb, e IIIc) são descritos abaixo:

- Região Transpassiva IIIa: ocorre o colapso localizado do filme de passivação superficial através da presença de ânions agressivos (como por exemplo cloretos, Cl^-) na solução

eletrolítica e dissolução dos metais.³⁷ Sob estas condições, os ânions penetram no filme de passivação e/ou na interface filme / solução através de defeitos provocados pela corrosão localizada.²⁴

- Região Transpassiva IIIb: caracterizada por baixa taxa de dissolução metálica (eletro polimento da peça de trabalho), geralmente encontrado em meio aquoso com presença de ácidos concentrados. A dissolução ocorre em potenciais abaixo do necessário para evolução de oxigênio do processo, E_{O_2} , (oxidação da molécula de água, $2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$)²⁴
- Região Transpassiva IIIc: caracterizada por alta taxa de dissolução metálica onde a reação de evolução de oxigênio precede a dissolução transpassiva do metal. Esse comportamento geralmente é encontrada em soluções salinas concentradas em meio neutro, em presença de ânions oxidantes, como por exemplo, íons nitratos (NO_3^-) ou cloratos (ClO_3^-). Processos de usinagem eletroquímica nessas condições apresentam potenciais aplicados superiores que o potencial necessário para a reação de evolução de oxigênio, E_{O_2} , ($2H_2O \rightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$).

A Tabela 3 apresenta diferentes processos de dissolução anódica encontrados na literatura que relacionam o mecanismo da dissolução anódica entre metal da peça de trabalho com a natureza da solução eletrolítica. É possível observar informações importantes tanto sobre a valência com que os respectivos metais são dissolvidos nos diferentes meios em relação ao comportamento em regiões ativa ou transpassiva da curva de polarização (Figura 4), quanto em relação a ocorrência da reação de evolução de oxigênio no sistema²⁴.

Metal	Sal presente Solução Eletrolítica	Valência na Dissolução		Evolução de Oxigênio	Referência
		Região Ativa	Região Transpassiva		
Ni	NaCl	2	2	não	28, 30
Fe	NaCl	2	2 e 3	não	28, 29
Ni, Fe	NaNO ₃	—	2	sim	28, 31, 32
Ni, Fe	NaClO ₃	—	2 e <2*	sim	28, 29
Cr	NaCl, NaNO ₃	—	6	não	38
Cu	KCl	1	1 e 2	não	33
Cu	KNO ₃ , K ₂ SO ₄	2	2 e 1	não	39
Mo	KOH, K ₂ CO ₃	—	6	não	38, 39

*Redução do ânion no ânodo

Tabela 3: Características da dissolução anódica de alguns metais em sistemas de usinagem eletroquímica. Adaptado^{24, 28-33, 38, 39}.

Rosenkranz e colaboradores²⁷, estudaram a influência da composição da solução eletrolítica em amostras metálicas de Ferro, caracterizando as curvas de polarização para soluções eletrolíticas em meio neutro em presença de NaCl ou NaNO₃ (Figura 5).

Realizando extrapolações das curvas para corrente nula, é evidenciada significativa diferença entre NaCl e NaNO₃. No caso de NaCl é observado em aproximadamente 0,4V o início da geração de corrente indicando que a superfície de eletrodo possui característica de região ativa ou transpassiva IIIa (Figura 4) quando comparada a curva com NaNO₃, a qual o início da geração de corrente ocorre apenas com 2,5V. Isso indica que o sistema NaNO₃ necessita de uma quantidade de energia maior para vencer barreira na superfície do eletrodo possivelmente causada pela formação de aquocomplexos de metálicos somado com filme de passivação de oxihidróxidos (condições de região passiva ou transpassiva IIIb, IIIc na Figura 4).

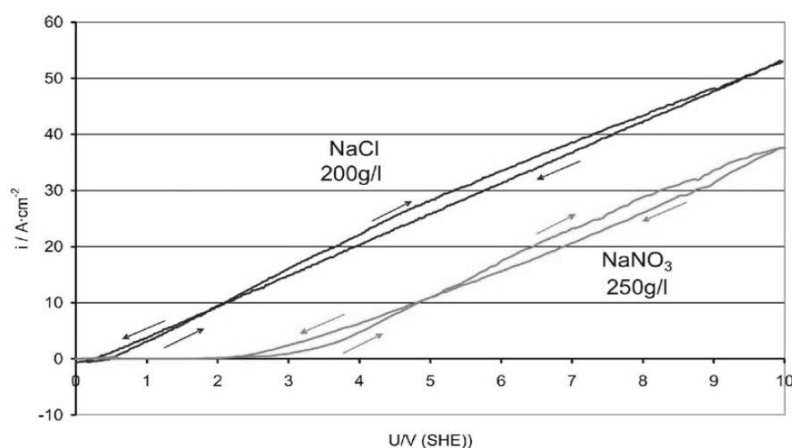


Figura 5: Curvas de polarização potenciotáticas de Ferro em solução eletrolítica de NaCl e NaNO₃, em meio neutro realizadas com eletrodo de disco rotatório, velocidade ~20m/s, $dU/dt = 0,5 \text{ V/s}$ (vs. EPH).²⁷

Este comportamento em relação à formação desses aquocomplexos e filme de passivação na superfície da peça de trabalho para NaNO₃ também foi evidenciado nos trabalhos de Datta e Landolt²⁸⁻³⁰, observando o fato de que ambas as curvas mostram perfil similar de corrente obtido através da varredura de potencial. A Figura 6 mostra ainda uma representação esquemática da interface eletrodo/eletrólito durante o processo de usinagem eletroquímica em meio aquoso neutro em presença de NaNO₃. De acordo com a Tabela 2, também confirmado pelos autores, a amostra de Ferro metálico pode ser dissolvida anodicamente gerando Fe²⁺ ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$) e/ou Fe³⁺ ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$), causando geração do filme de passivação de Fe₂O₃ e/ou Fe₃O₄ (Figura 6). Este processo inclusive é favorecido em meio aquoso pela reação de evolução de oxigênio ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^-$).

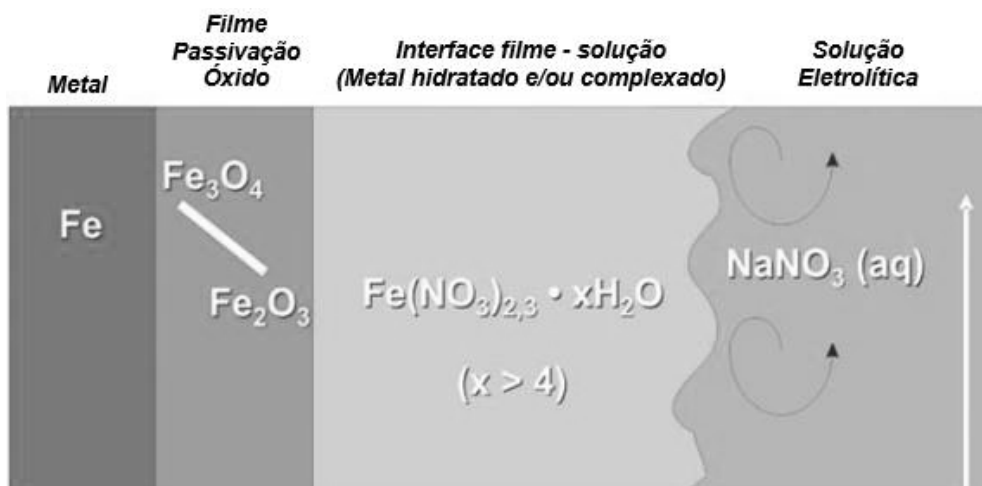


Figura 6: Representação esquemática interface metal/eletrólito durante processo de usinagem eletroquímica de Ferro em meio aquoso neutro em presença de NaNO_3 . Adaptado²⁷

Em resumo, é evidenciada na literatura que soluções eletrolíticas em meio neutro são genericamente categorizadas em dois tipos de curvas de polarização anódica, caracterizada pela natureza da solução eletrolítica:

(i) Soluções que promovem a formação de aquocomplexos somada com passivação da superfície da peça de trabalho com (por exemplo: eletrólitos contendo nitratos, NO_3^- , ou cloratos, ClO_3^-), caracterizada por curvas na região passiva ou transpassiva IIIb ou IIIc referente a Figura 4;²⁷⁻³⁰

(ii) Soluções que promovem apenas a passivação, isentas de formação de aquocomplexos na interface eletrodo/eletrólito (por exemplo: eletrólitos contendo cloretos, Cl^- , ou brometos, Br^-), caracterizada por curvas na região ativa ou transpassiva IIIa referente a Figura 4.^{24, 31, 32, 38}

Importante salientar que essa distinção é amplamente aplicada para Ferro e Níquel, entretanto outros metais como Cobre, Titânio e Alumínio mostram qualitativamente comportamento similar em relação a polarização anódica da peça de trabalho em ambos tipos de eletrólitos.^{24, 28, 31, 32}

Todavia, essa característica de promover a formação de aquocomplexos e passivação na superfície da peça de trabalho em relação a natureza da solução eletrolítica é atrelada às reações catódicas que podem ocorrer paralelamente à reação de redução da água [$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$; $E^0 = -0,828\text{V}$ (vs. EPH)], como descrito Tabela 4

para nitratos, NO_3^- e cloratos, ClO_3^- . Tal comportamento catódico não é evidenciado na segunda categoria de soluções eletrolíticas previamente descrita (ii) durante a dissolução anódica da liga metálica.^{28,31,39}

Dentre todos os outros aspectos abordados, fica claro que a dissolução anódica de metais em altos potenciais envolvem uma grande variedade de processos, sendo os mecanismos principalmente influenciados pela natureza de cada substância da célula eletroquímica, magnitude do potencial aplicado e parâmetros hidrodinâmicos.^{24, 33}

Ânion presente na Solução eletrolítica	Possível Reação Catódica^{28, 30, 39}	Potencial Padrão de Redução²⁶ (vs. EPH)
Nitratos (NO_3^-)	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$ $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{OH}^-$ $2\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{OH}^-$	$E^\circ = +0,01 \text{ V}$ $E^\circ = +0,957 \text{ V}$ $E^\circ = -0,46 \text{ V}$ $E^\circ = +0,25 \text{ V}$
Cloratos (ClO_3^-)	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$ $\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$ $\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$ $\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$ $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	$E^\circ = +0,33 \text{ V}$ $E^\circ = +0,62 \text{ V}$ $E^\circ = +0,66 \text{ V}$ $E^\circ = +0,76 \text{ V}$ $E^\circ = +0,81 \text{ V}$

Tabela 4: Exemplos de possíveis reações catódicas em relação a ânions presentes na solução eletrolítica com potencial formação de aquocomplexos durante o processo de dissolução anódica de liga metálica de Fe e/ou Ni.^{26, 29, 30, 39}

2.1.2 CARACTERIZAÇÃO DA USINAGEM ELETROQUÍMICA

Os principais fatores utilizados na caracterização do processo de usinagem eletroquímica em ambiente industrial são a qualidade da superfície gerada na peça de trabalho, taxa de remoção de material do processo e o atingimento da geometria desejada através da dissolução anódica da liga metálica.^{33,40} Lembrando que a definição da geometria necessária após o processo é baseada nas especificações requeridas pela peça de trabalho em relação a sua futura aplicação.^{3,13}

Para avaliação da qualidade superficial da peça de trabalho, técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e rugosidade superficial são comumente utilizadas para a caracterização da superfície obtida, onde a rugosidade superficial aqui é definida como conjunto de desvios microgeométricos caracterizado pelas pequenas saliências e reentrâncias presentes em uma superfície. Esta propriedade é mensurada via perfilômetro como parâmetro R_a (média aritmética de todos os desvios micro geométricos encontrados na superfície) e/ou R_z (média aritmética dos 5 maiores desvios micro geométricos em amplitude encontrados na superfície).^{1,3} Análises via difratometria de raios X também são utilizadas para casos onde deseja-se analisar alterações de estrutura do material formado.^{11,36, 41-43}

Adicionalmente, a determinação da taxa de remoção de material e eficiência do processo são fundamentadas na lei da eletrólise de Faraday, onde correlaciona a quantidade de material dissolvida com a corrente gerada no processo, conforme a afirmação abaixo⁴⁴:

“A massa de qualquer substância depositada ou dissolvida é proporcional à quantidade absoluta de eletricidade transferida através da célula eletroquímica. Analogamente, as massas de diferentes substâncias depositadas ou dissolvidas pela mesma quantidade de eletricidade são proporcionais aos pesos equivalentes eletroquímicos.”
Michael Faraday

Sendo assim, a taxa de remoção de material sofre influência da natureza da peça de trabalho; magnitude da diferença de potencial aplicado entre cátodo e ânodo; distância do contra eletrodo em direção à peça de trabalho, bem como as respectivas áreas expostas para o desbaste eletroquímico e as propriedades do eletrólito (composição, temperatura, concentração, pressão, fluxo e pH).¹⁷ Na usinagem eletroquímica, comumente são calculadas as taxas de remoção de material teórica e real conforme as equações propostas a abaixo visando encontrar a eficiência do processo, mensurada através da simples divisão entre a taxa real pela taxa teórica.^{17,45-47}

$$\text{Taxa remoção material teórica} = \frac{A \cdot i}{F \cdot n \cdot \rho} \cdot 60000 \quad \text{mm}^3 \text{ min}^{-1}$$

i = corrente gerada durante dissolução anódica (A)

F = constante de Faraday ($96485 \text{ C.mol}^{-1} = 96485 \text{ A.s.mol}^{-1}$)

n = n° de mols de elétrons envolvidos reação eletroquímica (e^-)

A = peso atômico da peça de trabalho (g / mol)

ρ = massa específica da peça de trabalho (g / cm^3)

$$\text{Taxa de remoção de material real} = \frac{(m_{ap} - m_{dp})}{\rho \cdot t} \cdot 1000 \quad \text{mm}^3 \text{ min}^{-1}$$

m_{ap} = massa peça de trabalho antes do processo (g)

m_{dp} = massa peça de trabalho depois do processo (g)

ρ = massa específica da peça de trabalho (g.cm^{-3})

t = tempo de processamento (min)

$$\text{Eficiência da corrente (\%)} = \frac{\text{Taxa remoção material real}}{\text{Taxa remoção material teórica}} \times 100\%$$

No processo industrial de usinagem eletroquímica, os principais parâmetros especificados (considerando sempre tolerâncias de máximo e mínimo) são: magnitude da aplicação do potencial entre eletrodo (peça) de trabalho e contra eletrodo; monitoramento da corrente elétrica gerada; tempo de processamento; geometria dos dispositivos e contra eletrodos; composição, fluxo, pressão, pH e condutividade da solução eletrolítica.⁴⁶ Tais parâmetros são implementados no processo de usinagem eletroquímica levando em consideração atingir tanto as especificações requeridas pela peça de trabalho a ser processada, quanto pelo nível de estabilidade necessário mensurado por análises estatísticas de capacidade para a liberação do processo produtivo.⁴⁸

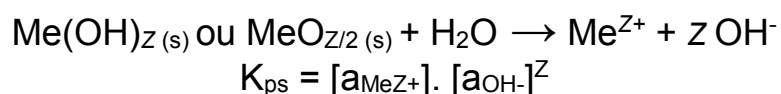
2.2 OXIHIDRÓXIDOS METÁLICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Mediante a dissolução anódica da liga metálica submetida à usinagem eletroquímica é observada quantidade significativa de formação de precipitados no processo. A precipitação se dá na forma de oxihidróxidos de metais da composição da peça de trabalho (liga do aço SAE 4144M) e de maneira não controlada, ou seja, são

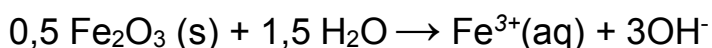
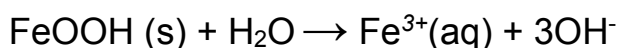
possíveis a formação de diferentes fases dessas substâncias de forma aleatória no meio eletrolítico. No caso de Ferro por exemplo, pode-se encontrar a formação de oxihidróxidos nas fases de: Goetita (α -FeOOH), Lepidocrocita (γ -FeOOH), Ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Hematita (α - Fe_2O_3), Magnetita [Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$)], Maghemita (γ - Fe_2O_3), dentre outras. A caracterização dessas substâncias é comumente realizada através de análises de difratometria de raios X e/ou espectroscopia do infravermelho, visando identificar as fases presentes do processo.^{49,50} Desse modo, conhecer aspectos em relação a estabilidade termodinâmica dessas substâncias (principalmente frente à variações de pH, temperatura e solubilidade) em soluções aquosas são ferramentas para possibilitar a correta interpretação do processo, sendo tais aspectos explorados nos subitens a seguir.

2.2.1 CONSTANTE DO PRODUTO DE SOLUBILIDADE (K_{ps})

Feitknecht e Schindler⁵⁰, em estudo sobre a estabilidade de oxihidróxidos e sais metálicos em soluções aquosas, apresentam a definição da constante do produto de solubilidade (K_{ps}). Trata-se de uma importante propriedade termodinâmica que dá o indicativo do grau de solubilidade do oxihidróxido em solução aquosa. Essa constante K_{ps} é determinada pelo produto da atividade de cada íon dissociado a partir do oxihidróxido metálico em ambiente aquoso, onde a molécula da água promove a dissociação dessa substância via protonação (como segue abaixo a equação de equilíbrio do K_{ps} , onde Z é a valência do íon metálico (Me) e as concentrações das substâncias são dadas em mol.L⁻¹). Importante salientar que o método de determinação do K_{ps} independe da estrutura dos oxihidróxidos envolvidos no sistema, como segue abaixo.⁴⁹



Exemplos para fases de Ferro Bernalita, Goetita e Hematita respectivamente⁴⁹:



$$K_{ps} = [\text{a}_{\text{Fe}^{3+}}] \cdot [\text{a}_{\text{OH}^-}]^3$$

Um método simples de determinação da constante do produto de solubilidade é realizada experimentalmente através da avaliação de condutividade do solvente puro em relação a solução saturada do oxihidróxido em estudo, entretanto métodos eletroquímicos através de força eletromotriz sob cálculo da energia de Gibbs ou avaliação de alterações de pH também podem ser empregados com o auxílio de cartas termodinâmicas. O valor dessa constante de equilíbrio termodinâmica é extremamente dependente da temperatura e a comparação assertiva de valores de K_{ps} entre diferentes substâncias deve levar em consideração a avaliação sob temperatura constante.⁵⁰

Apesar da possibilidade de formação dos oxihidróxidos metálicos em diferentes fases na usinagem eletroquímica e necessária caracterização do precipitado obtido para assertiva interpretação do processo, pode-se observar na tabela 5, um comparativo dos valores de K_{ps} de oxihidróxidos dos metais presentes na liga do aço SAE4144M em sua forma genérica. Conceitualmente, quanto menor é o valor do K_{ps} , maior é a dificuldade desses metais permanecerem dissolvidos e/ou formarem aquo-complexos na solução aquosa. Sendo assim, é observado que a maior valência desses íons (exemplo: valores de K_{ps} comparando Fe^{2+} versus Fe^{3+} ; Cr^{2+} versus Cr^{3+} ; Cu^+ versus Cu^{2+}) provoca uma redução drástica no valor de K_{ps} e consequentemente apresentam maior tendência do(s) oxihidróxido(s) formado(s) em permanecer(em) insolúvel(is) na solução eletrolítica, podendo gerar assim, maior quantidade de precipitado na usinagem eletroquímica.^{23, 51}

Metal presente na liga aço SAE 4144M²³	Composição (%) aço SAE 4144M²³	Possíveis Oxihidróxidos⁵¹	K_{ps} a 25°C⁵¹
Manganês (Mn)	0,90 a 1,10	Mn(OH) ₂	$1,9 \times 10^{-13}$
Cromo (Cr)	1,15 a 1,30	Cr(OH) ₂	$2,0 \times 10^{-16}$
		Cr(OH) ₃	$6,3 \times 10^{-31}$
Níquel (Ni)	Máx. 0,25	Ni(OH) ₂	$2,0 \times 10^{-15}$
Cobre (Cu)	Máx. 0,35	CuOH	$1,0 \times 10^{-14}$
		Cu(OH) ₂	$2,2 \times 10^{-20}$
Ferro (Fe)	95 ~ 97	Fe(OH) ₂	$8,0 \times 10^{-16}$
		Fe(OH) ₃	$4,0 \times 10^{-38}$

Tabela 5: Constantes do produto de solubilidade a 25°C (K_{ps}) de possíveis oxihidróxidos formados durante processo de usinagem eletroquímica do aço SAE 4144M.^{23,51}

2.2.2 DIAGRAMA TERMODINÂMICO DE POURBAIX

Outro aspecto relevante sobre a estabilidade dos oxihidróxidos formados em solução aquosa é a avaliação do equilíbrio frente a alterações de pH e da magnitude de potencial aplicado durante a usinagem eletroquímica. Essas influências podem ser genericamente estimadas através do diagrama termodinâmico de Pourbaix, o qual é uma representação gráfica das possíveis fases de equilíbrio mais estáveis no sistema eletroquímico sobre variações de pH e leitura do potencial obtido experimentalmente, levando em consideração as seguintes premissas para a respectiva construção desse diagrama ^{51, 53}:

- (i) São previamente conhecidas os produtos e reações (eletro)químicas envolvidas no sistema Me-H₂O para a construção do diagrama através de relações equilíbrio químico e eletroquímico (equação de Nernst);
- (ii) Não são considerados aspectos cinéticos (sistema sempre em equilíbrio termodinâmico);
- (iii) Não há efeito de interface, ou seja, o pH do seio da solução é idêntico ao pH da interface;
- (iv) Pressão e temperatura são constantes durante a construção do diagrama;
- (v) Concentração mínima das espécies no sistema é 10⁻⁶M.

Para exemplificar, a Figura 7 mostra o diagrama termodinâmico de Pourbaix para Ferro (substância com maior concentração na liga do aço SAE 4144 M, de 95 a 97%) sob 25°C, 1 atm e em via úmida, onde as possíveis reações no sistema Fe-H₂O entre as espécies mais estáveis em solução aquosa consideradas na construção desse diagrama são listadas na Tabela 6.^{51,53} As linhas (a) e (b) do diagrama são referentes respectivamente as reações de evolução de hidrogênio e oxigênio no sistema, visto que o pH avaliado influencia na estabilidade de dissociação da molécula da água via reações de óxido-redução e no potencial lido, além disso é possível observar que valores em meio ácido a tendência do Ferro é permanecer na forma iônica em solução (Fe²⁺ ou Fe³⁺), entretanto quanto maior a alcalinidade do meio, maior é a tendência desse metal permanecer insolúvel na forma de oxihidróxidos.

Equilibria	
1.	$2 e^- + 2H^+ = 1H_2$
2.	$4 e^- + 1O_2 + 4H^+ = 2H_2O$
3.	$2 e^- + 1Fe(OH)_2 + 2H^+ = 1Fe + 2H_2O$
4.	$2 e^- + 1Fe^{2+} = 1Fe$
5.	$2 e^- + 1Fe(OH)_3^- + 3H^+ = 1Fe + 3H_2O$
6.	$1 e^- + 1Fe(OH)_3 + 1H^+ = 1Fe(OH)_2 + 1H_2O$
7.	$1 e^- + 1Fe(OH)_3 + 3H^+ = 1Fe^{2+} + 3H_2O$
8.	$1Fe(OH)_3^- + 1H^+ = 1Fe(OH)_2 + 1H_2O$
9.	$1 e^- + 1Fe(OH)_3 = 1Fe(OH)_3^-$
10.	$1Fe^{3+} + 3H_2O = 1Fe(OH)_3 + 3H^+$
11.	$1Fe^{2+} + 2H_2O = 1Fe(OH)_2 + 2H^+$
12.	$1 e^- + 1Fe^{3+} = 1Fe^{2+}$
13.	$1Fe^{2+} + 1H_2O = 1FeOH^+ + 1H^+$
14.	$1FeOH^+ + 1H_2O = 1Fe(OH)_{2(sln)} + 1H^+$
15.	$1Fe(OH)_{2(sln)} + 1H_2O = 1Fe(OH)_3^- + 1H^+$
16.	$1Fe^{3+} + 1H_2O = 1FeOH^{2+} + 1H^+$
17.	$1FeOH^{2+} + 1H_2O = 1Fe(OH)_2^+ + 1H^+$
18.	$1Fe(OH)_2^+ + 1H_2O = 1Fe(OH)_{3(sln)} + 1H^+$
19.	$1 e^- + 1FeOH^{2+} + 1H^+ = 1Fe^{2+} + 1H_2O$
20.	$1 e^- + 1Fe(OH)_2^+ + 2H^+ = 1Fe^{2+} + 2H_2O$
21.	$1 e^- + 1Fe(OH)_{3(sln)} + 1H^+ = 1Fe(OH)_{2(sln)} + 1H_2O$
22.	$1 e^- + 1Fe(OH)_{3(sln)} + 2H^+ = 1FeOH^+ + 2H_2O$
23.	$1 e^- + 1Fe(OH)_{3(sln)} + 3H^+ = 1Fe^{2+} + 3H_2O$

Tabela 6: Possíveis reações no sistema Fe-H₂O entre as espécies mais estáveis em meio aquoso para construção do diagrama de Pourbaix para Fe-H₂O (Figura 7). Retirado ⁵³

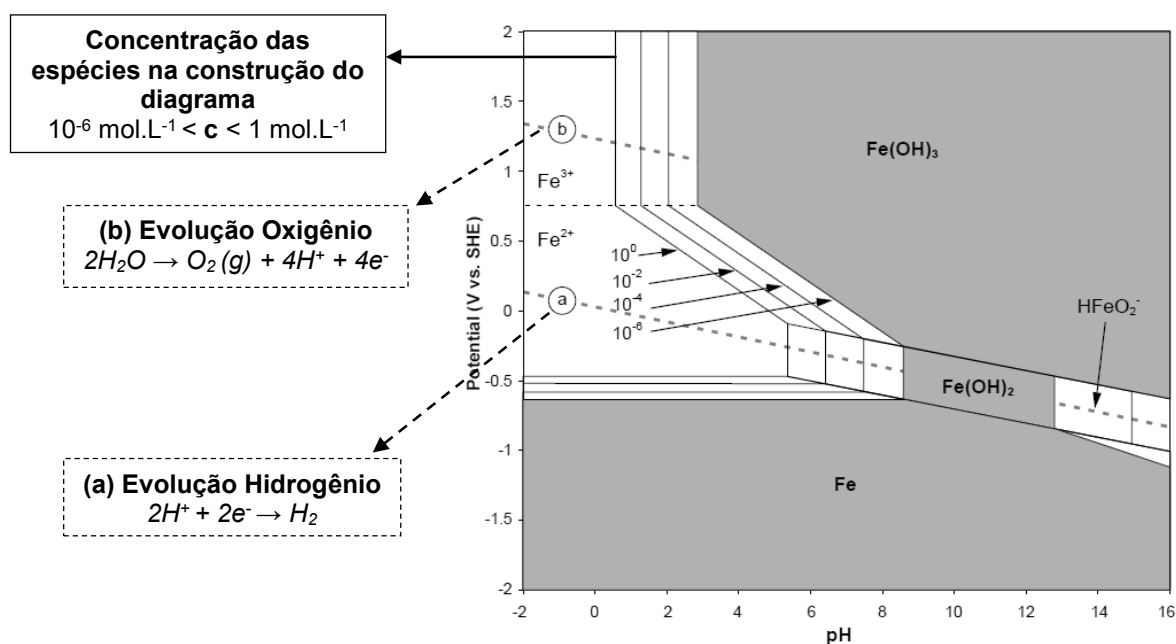
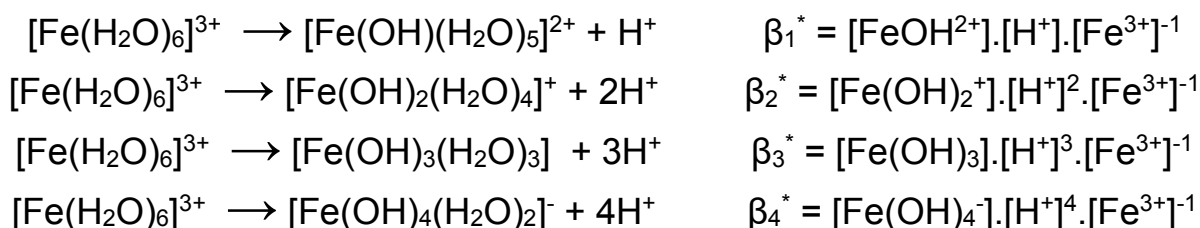


Figura 7: Diagrama Termodinâmico de Pourbaix (pH vs. potencial) para sistema Fe-H₂O a 25°C em solução aquosa considerando a formação de óxidos hidratados (hidróxidos). Adaptado ⁵³

Baumgartner e Faivre⁵² descrevem a tendência do Ferro em formar aqua-complexo em condições solução aquosa em meio extremamente ácido ($\text{pH} < 2$) através da alta capacidade de densidade de carga para a hidrólise dos possíveis oxihidróxidos de Ferro formados $[\text{Fe}(\text{OH})_Z(\text{H}_2\text{O})_{6-Z}]^{(3-Z)+}$ em caso de Fe^{3+} e $[\text{Fe}(\text{OH})_Z(\text{H}_2\text{O})_{6-Z}]^{(2-Z)+}$ em caso de Fe^{2+} , onde Z é a valência do íon metálico e β_i^* são as constantes de equilíbrio das respectivas etapas exemplificadas abaixo para Fe^{3+} . Além do estudo de Baumgartner e Faivre⁵², essa tendência também é confirmada por outros trabalhos na literatura^{50, 53 - 57}.



Adicionalmente, os diagramas termodinâmicos de Pourbaix bem como as possíveis reações no sistema Me-H₂O também são aplicáveis aos demais metais presentes na liga do aço SAE 4144M (Manganês, Cromo, Níquel e Cobre). Em todos os casos a tendência descrita para Ferro em relação a acidez e alcalinidade do meio também é observada para os demais metais dessa liga.^{51,53} Os aspectos explanados sobre equilíbrio termodinâmico dos oxihidróxidos metálicos frente ao pH, potencial e solubilidade são de grande importância como ponto de partida na interpretação dos fenômenos envolvidos e caracterização dessas substâncias frente as diferentes configurações de soluções eletrolíticas a serem testadas neste trabalho.

2.3 ESTRATÉGIAS PARA MINIMIZAR GERAÇÃO DE PRECIPITADO NA USINAGEM ELETROQUÍMICA

2.3.1 GERENCIAMENTO DO PRECIPITADO GERADO EM AMBIENTE INDUSTRIAL

Na usinagem eletroquímica em ambiente industrial é observada grande quantidade de precipitado oxihidróxidos metálicos gerados durante o processo. A remoção destes da solução eletrolítica se faz necessária pelo fato de acabarem aderindo nas superfícies tanto

da peça de trabalho quanto dos contra-eletrodos, restringindo a área efetiva dos eletrodos, criando maior resistência para a continuidade do processo e conseqüentemente comprometendo a qualidade da geometria e acabamento na superfície da peça de trabalho. Além disso, também é observada a aderência desse precipitado nos dispositivos isolantes da máquina e suportes de fixação da peça e contra eletrodo, demandando assim constantes paradas no processo industrial para limpeza e manutenção de todo o sistema.^{18,19} Entretanto, apesar dessa necessidade de remoção dos oxihidróxidos formados, a solução eletrolítica apresenta simples regeneração em ambiente industrial quando composta apenas de sais inorgânicos (NaCl ou NaNO_3) em água, sendo necessário apenas o monitoramento da condutividade ou densidade e a remoção desses precipitados gerados via centrifugação e/ou filtração (etapa essa contínua durante todo o processo) para a garantia da qualidade da usinagem. Trocas completas da solução eletrolítica são realizadas apenas em situações de contaminação por agentes externos no processo industrial.^{13,20,58}

A Figura 8, mostra um esquema do equipamento utilizado para a usinagem eletroquímica em ambiente industrial. Peça de trabalho (+) e o contra eletrodo (-) com área de trabalho delimitada por um material isolante são ligados a uma fonte de energia de corrente contínua. A solução eletrolítica devidamente filtrada e/ou centrifugada é bombeada para o interior da câmara de processo, passando pelo interior do contra eletrodo em direção a peça de trabalho e proporcionando um ambiente de troca iônica para que as reações eletroquímicas ocorram. A medida que a dissolução anódica acontece, é possível avançar o contra eletrodo visando proporcionar uma superfície com melhor acabamento na peça de trabalho, parâmetros como pressão e vazão volumétrica em que o eletrólito é injetado, também são extremamente importantes para este fim. O precipitado gerado no processo é carregado pelo próprio fluxo de eletrólito da câmara de trabalho e é removido via centrifugação e filtração, reduzindo a presença desses resíduos sólidos na solução eletrolítica para o próximo ciclo.^{2,18}

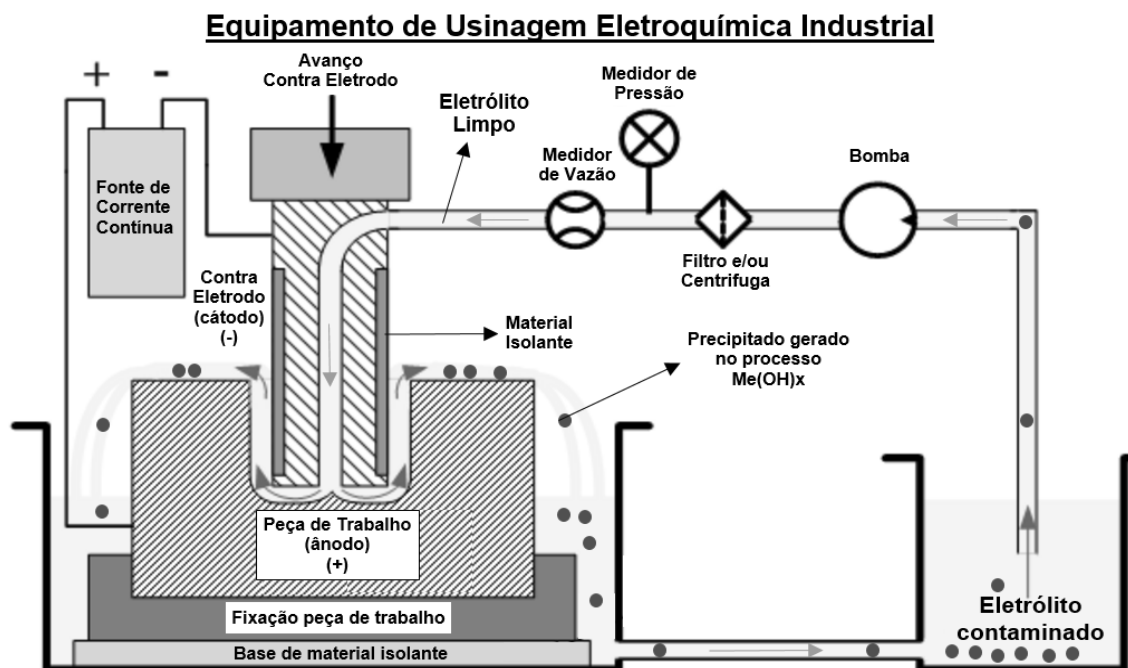


Figura 8: Esquema de equipamento de usinagem eletroquímica em ambiente industrial. Adaptado¹⁸.

Além do transtorno operacional para retirada do precipitado do meio eletrolítico, este resíduo sólido precisa ser tratado para o apropriado descarte conforme as legislações ambientais, sendo assim, é transportado até a estação de tratamento físico químico (Coagulação e precipitação química)^{59, 60}, filtrado e enviado para incineração e/ou fabricação de tijolos juntamente com resíduo de lodo galvânico da multinacional.

Frente a este cenário, a redução da quantidade de precipitado gerado no processo de usinagem eletroquímica se torna mais uma vez interessante. Kim e colaboradores⁶¹ propuseram em seu trabalho diferentes configurações de soluções eletrolíticas com este objetivo, cujas composições em solução aquosa seriam compostas das partes descritas a seguir com as respectivas funções.

(i) *Sal Inorgânico* ($100\text{g.L}^{-1} \sim 500\text{g.L}^{-1}$): permitir troca iônica eficiente entre ânodo e cátodo, ocorrendo assim a dissolução anódica da peça de trabalho. NaCl ou NaNO_3 são novamente exemplos que podem aqui serem utilizados.

(ii) *Agente Complexante* ($5\text{g.L}^{-1} \sim 35\text{g.L}^{-1}$): a ação deste, forma um quelato quimicamente estável composto do metal dissolvido anodicamente da peça de trabalho a

ser processada, contribuindo assim para reduzir a quantidade de precipitado gerado no processo.

(iii) *Agente Redutor* ($5 \text{ g.L}^{-1} \sim 35 \text{ g.L}^{-1}$): visa reduzir a valência dos metais dissolvidos anodicamente durante o processo e conseqüentemente a quantidade de precipitado gerado, pois o oxihidróxidos formados com íons metálicos de menor valência possuem maior tendência de permanecerem dissolvidos em solução eletrolítica (conforme previamente evidenciado nos valores de K_{ps} para Cromo, Cobre e Ferro da Tabela 5).

Mohammad e Wang²⁵ inclusive apresentam algumas sugestões de composição de solução eletrolítica para diferentes materiais da peça de trabalho, tais como ligas de Níquel, Cobre, aço inoxidável e aço carbono, que seguem a tendência proposta por Kim e colaboradores⁶¹. Entretanto não é observada a adição simultânea de agentes complexantes e redutores na mesma composição da solução eletrolítica. As influências e impacto previsto da adição desses agentes de maneira independente serão explanados nos subitens a seguir.

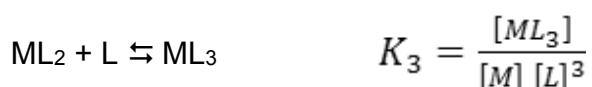
2.3.2 ADIÇÃO DE AGENTE COMPLEXANTE

2.3.2.1 Propriedades dos agentes complexantes

A maioria dos íons metálicos reage com doadores de pares de elétrons para formar compostos de coordenação ou complexos. Essas espécies doadoras ou ligantes, devem possuir ao menos um par de elétrons desemparelhados disponível para a formação de ligação covalente com o(s) cátion(s) metálico(s).⁶²

O íon metálico (M) com um ligante (L) forma o complexo conforme reação de complexação descrita genericamente abaixo, muitas vezes ocorrendo em etapas (cargas dos íons foram omitidas para facilitar a interpretação), onde cada etapa é associada a uma constante de equilíbrio de formação do complexo (K_n). Um ligante que possui um único grupo doador de elétrons, como a amônia (NH_3), é chamado unidentado (dente único), enquanto aquele, como a glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), que possui dois grupos disponíveis para ligações covalentes, é dito bidentado, seguindo essa lógica, é ainda evidenciada na literatura a existência agentes quelantes tridentados, tetradentados, pentadentados e

hexadentados (L_n). A seletividade de um ligante em relação a um íon metálico sobre outros se refere à estabilidade dos complexos formados. Quanto maior for a constante de formação do complexo metal-ligante, melhor é a seletividade do ligante para o metal quando comparada aos complexos semelhantes formados com outros metais.⁶²



A Tabela 7 mostra os valores do logaritmo das constantes de formação do complexo metal–ligante para as possíveis combinações a serem encontradas no processo de usinagem eletroquímica do aço SAE 4144M, foram considerados os metais presentes dessa liga, nas possíveis valências durante a dissolução anódica, bem como a utilização de soluções eletrolíticas com NaCl ou NaNO₃ (ânions inorgânicos Cl⁻ ou NO₃⁻), podendo levar a formação de aquocomplexos com Manganês (Mn) e/ou Ferro (Fe) e soluções eletrolíticas com adição de diferentes agentes complexantes orgânicos. Dentre estes, destaca-se o EDTA tetrassódico pelo alto valor do logaritmo da constante de formação dentre todos os metais presentes no sistema, ou seja, formação de complexos altamente estáveis frente ao demais [Ácido Nitriloacético (NTA); 1,10 Fenantrolina e ácido cítrico].^{23,51,62}

Sendo assim, a utilização de agentes complexantes à solução eletrolítica mostra um potencial de promover a minimização da geração de precipitados gerados no processo de usinagem eletroquímica através da reação de complexação dos íons metálicos removidos da peça de trabalho, criando assim um caminho paralelo desses íons metálicos frente a precipitação na forma de oxihidróxidos.^{25, 61}

Valores de Log K _{Formação} a 25°C sob Formação de (Aquo)Complexos		Através de ânions inorgânicos na solução eletrolítica				Através da adição de agentes complexantes orgânicos na solução eletrolítica			
Metais presentes na liga aço SAE 4144M ou solução eletrolítica	Composição (%) aço SAE 4144M	Valência	Cl ⁻	NO ₃ ⁻		EDTA Tetrassódico	Ácido Nitrilotriacético (NTA)	1,10 Fenantrolina	Ácido Cítrico (Complexo tipo ML ⁻²)
Manganês (Mn)	0,90 a 1,10	Mn (II)	Log K ₁ = 0,96	Não forma (aqua)complexo		Log K ₁ = 13,8	Log K ₁ = 8,60 Log K ₂ = 11,1	Log K ₁ = 3,88 Log K ₂ = 7,04 Log K ₃ = 10,11	Log K ₁ = 3,67
Cromo (Cr)	1,15 a 1,30	Cr (II)	Não forma (aqua)complexo	Não forma (aqua)complexo		Log K ₁ = 13,6	não se aplica	não se aplica	não se aplica
		Cr (III)	Não forma (aqua)complexo	Não forma (aqua)complexo		Log K ₁ = 23	Log K ₁ > 10	não se aplica	não se aplica
Níquel (Ni)	Máx. 0,25	Ni (II)	Não forma (aqua)complexo	Não forma (aqua)complexo		Log K ₁ = 18,56	Log K ₁ = 11,26 Log K ₂ = 16,0	Log K ₁ = 8,80 Log K ₂ = 17,10 Log K ₃ = 24,80	Log K ₁ = 5,11
Molibdênio (Mo)	0,25 a 0,35	Mo (V)	Não forma (aqua)complexo	Não forma (aqua)complexo		Log K ₁ = 6,36	não se aplica	não se aplica	não se aplica
Cobre (Cu)	Máx. 0,35	Cu (II)	Não forma (aqua)complexo	Não forma (aqua)complexo		Log K ₁ = 18,7	Log K ₁ = 13,10	Log K ₁ = 9,08 Log K ₂ = 15,76 Log K ₃ = 20,94	Log K ₁ = 4,35
Ferro (Fe)	95 a 97	Fe (II)	Log K ₁ = 0,36	Não forma aquo-complexo		Log K ₁ = 14,33	Log K ₁ = 8,84	Log K ₁ = 5,85 Log K ₂ = 11,45 Log K ₃ = 21,3	Log K ₁ = 3,08
		Fe (III)	Log K ₁ = 1,48 Log K ₂ = 2,13 Log K ₃ = 1,99	Log K ₁ = 1,0		Log K ₁ = 24,23	Log K ₁ = 15,87 Log K ₂ = 24,32	Log K ₁ = 6,5 Log K ₂ = 11,4 Log K ₃ = 23,5	Log K ₁ = 12,5
Sódio (Na)	-	Na (I)	Não forma (aqua)complexo	Não forma (aqua)complexo		Log K ₁ = 1,66	Log K ₁ = 2,15	não se aplica	não se aplica

Tabela 7: Valores do Logaritmo das constantes de equilíbrio de formação, considerando os possíveis (aquo)complexos em relação a ânions inorgânicos e agentes complexantes orgânicos com potencial adição na solução eletrolítica da usinagem do aço SAE 4144M^{23,51}

2.3.2.2 EDTA Tetrasódico em solução aquosa

Além do ótimo comportamento do EDTA tetrassódico evidenciado na Tabela 7 em relação a complexação dos metais presentes na liga do aço SAE 4144M frente aos demais agentes complexantes considerados, esta substância não é tóxica^{63,64} (pois inclusive é usado na medicina tanto para complexação e dissolução de metais no corpo humano quanto para tratamento de doenças de pele e também no tratamento de metais pesados), apresenta custo acessível (aproximadamente \$45,00 / kg; orçamento realizado com Prolab em Set/2017, câmbio: \$1,00 = R\$3,20), fácil acesso e disponibilidade, visto que é utilizado em abundância em indústrias químicas⁶⁸, motivos pelos quais esta substância foi escolhida para a avaliação da adição de agente complexante na solução eletrolítica desse trabalho. ^{65 - 68}

O EDTA⁴⁻ é um ligante hexadentado possibilitando fazer até 6 ligações com íon metálico em solução (4 grupos carboxílicos e 2 grupos com aminas), conforme exemplificado para Ferro na Figura 9, onde é proposta a formação do quelato [Fe(EDTA)]⁻.^{62,65} Devido essa propriedade, o EDTA forma complexos suficientemente estáveis com grande variedade de cátions metálicos (Tabela 7) em proporção estequiometria equimolar, apresentando assim uma coloração marcante dependente da natureza do cátion metálico complexado, permitindo a simples caracterização dessas substâncias através de técnicas como colorimetria e/ou espectroscopia de UV-Vis. ^{66,67} Como exemplo, o quelato [Fe(EDTA)]⁻ citado possui coloração marcante de aspecto amarelo-esverdeado, apresentando máximo de absorção no UV-Vis em comprimento de onda $\lambda = 480 \text{ nm}$ (Figura 9). ^{62, 66, 67}

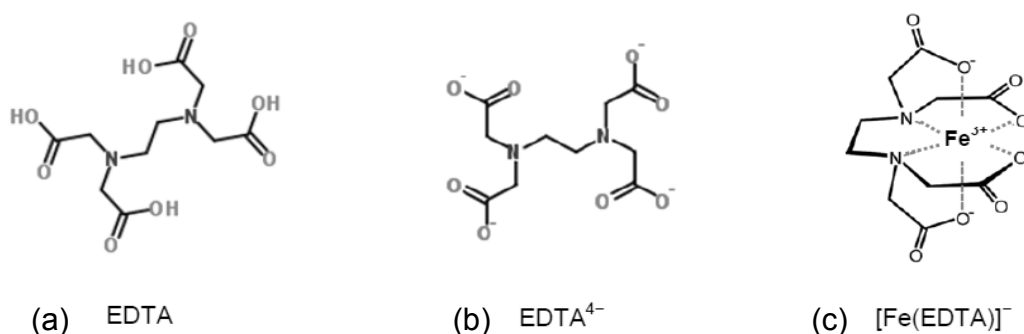


Figura 9: Ilustração da complexação do Ferro com o agente complexante EDTA⁴⁻. (a) Molécula de EDTA tetracético; (b) Molécula de EDTA⁴⁻ ionizada; (c) Fe³⁺ complexado formando [Fe(EDTA)]⁻. Adaptado ^{62,65}.

Visando a eficiente complexação do cátion metálico, a molécula de EDTA se ioniza em solução aquosa dependentemente do pH, assim como observado na Figura 9, passando do estado (a) para o estado (b).^{62, 65} Este processo ocorre pela dissociação de 4 H⁺ ligados com os oxigênios e 2 H⁺ ligados os nitrogênios da molécula, para cada dissociação de H⁺ há a presença de um valor de pK_a correspondente conforme mostrado na Figura 10 a 25°C, definido como o negativo do logaritmo da constante da acidez K_a (onde Y é considerado o agente complexante, representado a molécula de EDTA⁴⁻).^{51, 62} Observa-se o acréscimo do pK_a em estados mais dissociados do EDTA⁴⁻, indicando que em pH > 10 ($\alpha_{Y^{4-}} \geq 0,3$) em solução aquosa esse agente complexante apresenta sua forma mais favorável para a formação de complexos estáveis com cátions metálicos [estado (b) para o estado (c) da Figura 6].^{62, 65, 66, 68}

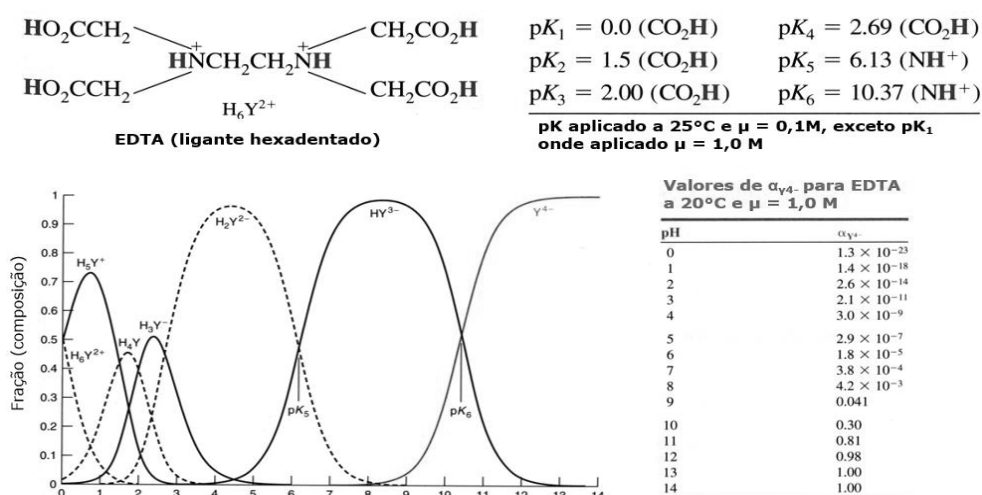


Figura 10: Características da estabilidade do EDTA em relação ao pH. Adaptado⁶²

2.3.3 ADIÇÃO DE AGENTE REDUTOR NA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA

2.3.3.1 Propriedades dos agentes complexantes

Segundo a IUPAC (sigla traduzida: União Internacional de Química Pura e Aplicada), oxidação de uma substância é definida como⁶⁹:

- (i) A remoção completa, líquida de um ou mais elétrons de uma entidade molecular.
- (ii) Aumento no número de oxidação de qualquer átomo dentro de qualquer substrato.
- (iii) Ganho de oxigênio e / ou perda de hidrogênio de um substrato orgânico.

Já o processo de redução é definido pelo processo inverso⁷⁰:

“A transferência completa de um ou mais elétrons para uma entidade molecular e, de maneira geral, o reverso dos processos (2) e (3) descritos em oxidação.”

União Internacional de Química Pura e Aplicada

Com base nestas definições, os agentes redutores são substâncias que possuem facilidade em sofrer oxidação em reações (eletro)químicas de oxirredução, perdendo elétrons e aumentando seu número de oxidação. São comumente conhecidos como substâncias de sacrifício, se oxidando na reação e evitando que outra substância de interesse se oxide.⁷¹ Outra função interessante que a propriedade dessas substâncias trazem através de sua oxidação é a possibilidade de promover facilmente a redução da valência de íons metálicos em solução aquosa, fazendo com que aumentem a solubilidade no meio e diminuam a chance de precipitação na forma de oxihidróxidos, comportamento este previamente observado na Tabela 5 para oxihidróxidos de Cromo e/ou Ferro em que os valores de K_{ps} possuem tendência de serem maiores quanto menor é a valência desses metais em solução aquosa.⁵¹

2.3.3.2 Ácido (L) ascórbico em solução aquosa

Segundo a Farmacopeia Brasileira⁷², o ácido L-ascórbico apresenta fórmula $C_6H_8O_6$ de massa molecular de 176,13 g mol⁻¹. É encontrado na forma de pó fino, cristalino branco, ou ligeiramente amarelado. No estado sólido é estável ao ar, mas em solução oxida-se rapidamente. É facilmente solúvel em água (0,3 g.mL⁻¹), apresentando aspecto

límpido, pouco solúvel em etanol e acetona, insolúvel em éter etílico, clorofórmio, éter de petróleo e benzeno. Sua faixa de fusão é de 189° C a 192° C, apresentando decomposição da substância. Em solução a 5% (m/v) apresenta pH de 2,2 a 2,5. Apresenta $pK_{a1} = 4,17$ e $pK_{a2} = 11,57$, potencial redox $E^{\circ} = 0,21V$ (vs. EPH) em meio neutro.⁷²⁻⁷⁴

O ácido *L*-ascórbico, é uma substância que apresenta grande importância em sistemas bioquímicos, eletroquímicos, farmacológicos, no processamento de alimentos e na medicina, atuando principalmente como agente redutor em reações (eletro)químicas devido sua facilidade em oxidar-se para ácido (L) deidroascórbico em soluções aquosas (Figura 11), sendo assim, sua propriedade redox é, muitas vezes, a característica de maior interesse.^{72,73} Essas características mostram potencial utilização desse agente redutor na redução da quantidade de precipitado gerado na usinagem eletroquímica, sugerindo mecanismo de redução a valência dos íons metálicos dissolvidos na solução eletrolítica, aumentando a respectiva solubilidade. O uso dessa substância com este objetivo foi inclusive sugerido no trabalho de Kim e colaboradores⁶¹, além disso, apresenta custo acessível (aproximadamente \$42,00 / kg; orçamento realizado com Prolab em Set/2017, câmbio: \$1,00 = R\$3,20), fácil acesso e disponibilidade, para aplicação no meio industrial.⁶⁸ Motivos pelos quais esta substância foi escolhida para a avaliação da adição de agente redutor na solução eletrolítica desse trabalho.

Outro esclarecimento importante é que o termo vitamina C é frequentemente utilizado para se referir tanto ao ácido (L) ascórbico quanto à sua forma oxidada [ácido (L) deidroascórbico], principalmente devido ao contexto nutricional, visto que não há perda significativa da atividade biológica e funções nutricionais dessa substância nessas duas formas descritas.⁷⁵⁻⁷⁷

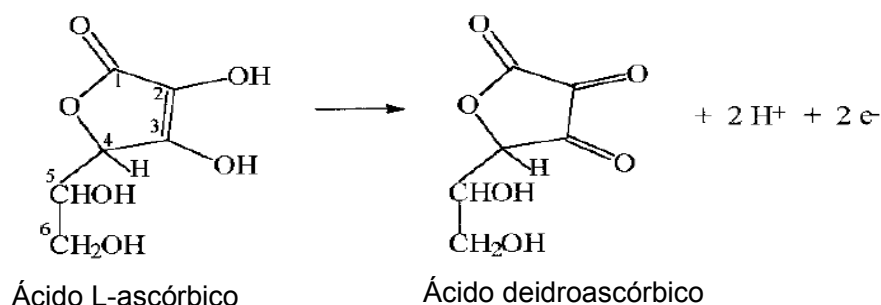


Figura 11: Comportamento redox do ácido *L*-ascórbico em solução aquosa. Adaptado⁷⁷

O mecanismo das etapas da oxidação do ácido L-ascórbico até chegar ao ácido L-deidroascórbico em solução aquosa é sugerido por Fornaro e Coichev⁷⁷, representado na Figura 12. É possível observar que esses processos são reversíveis com a formação de radicais livres intermediários e que para a oxidação total do ácido ascórbico são necessários a perda de dois prótons e dois elétrons. Logo que solubilizado em solução aquosa, o ácido L-ascórbico é dissociado gerando o radical L-ascorbato, onde a perda de um elétron leva à formação do ácido semideidroascórbico (etapa 1). Essa espécie é novamente dissociada formando o segundo radical livre intermediário (etapa 2), que com a perda do segundo elétron leva a formação final do ácido deidroascórbico (etapa 3).⁷⁷

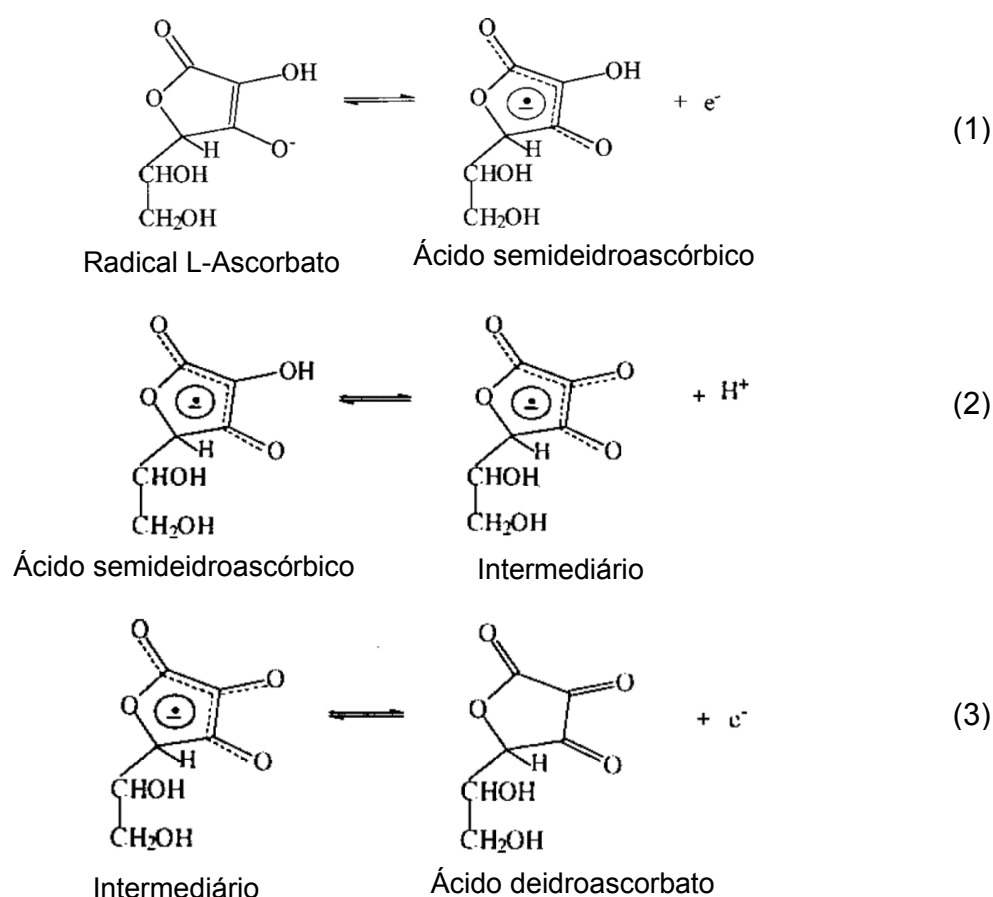


Figura 12: Mecanismo da oxidação do ácido L-ascórbico em solução aquosa descrito por Fornaro e Coichev. Adaptado⁷⁷

A estabilidade e reversibilidade do comportamento redox do ácido L-ascórbico para ácido L-deidroascórbico e vice-versa, é mantida apenas em soluções altamente ácidas.

Além disso, em solução aquosa de meio ácido, Fornaro e Coichev⁷⁷ e Davies⁷⁸ descrevem que o estado oxidado da vitamina C (ácido *L*-deidroascórbico) predomina aproximadamente 99% de sua forma na espécie bicíclica hidratada (Figura 13). Tal espécie apresenta uma elevada constante de equilíbrio $K = 6 \times 10^6 \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C, comprovando tal estabilidade. Em contra partida, estudos descritos por Dryhurst e colaboradores⁷⁶, propõem que em soluções com $\text{pH} > 5,3$ há a ocorrência da reação de decomposição do ácido deidroascórbico através da abertura do anel por hidrólise com a formação do ácido 2,3-diceto-*L*-gulônico, onde esse comportamento é irreversível (Figura 14).^{77, 78}

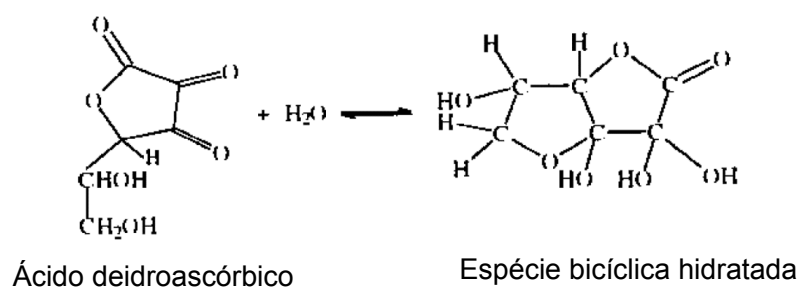


Figura 13: *Espécie bicíclica hidratada do ácido deidroascorbato em solução aquosa de meio ácido;*

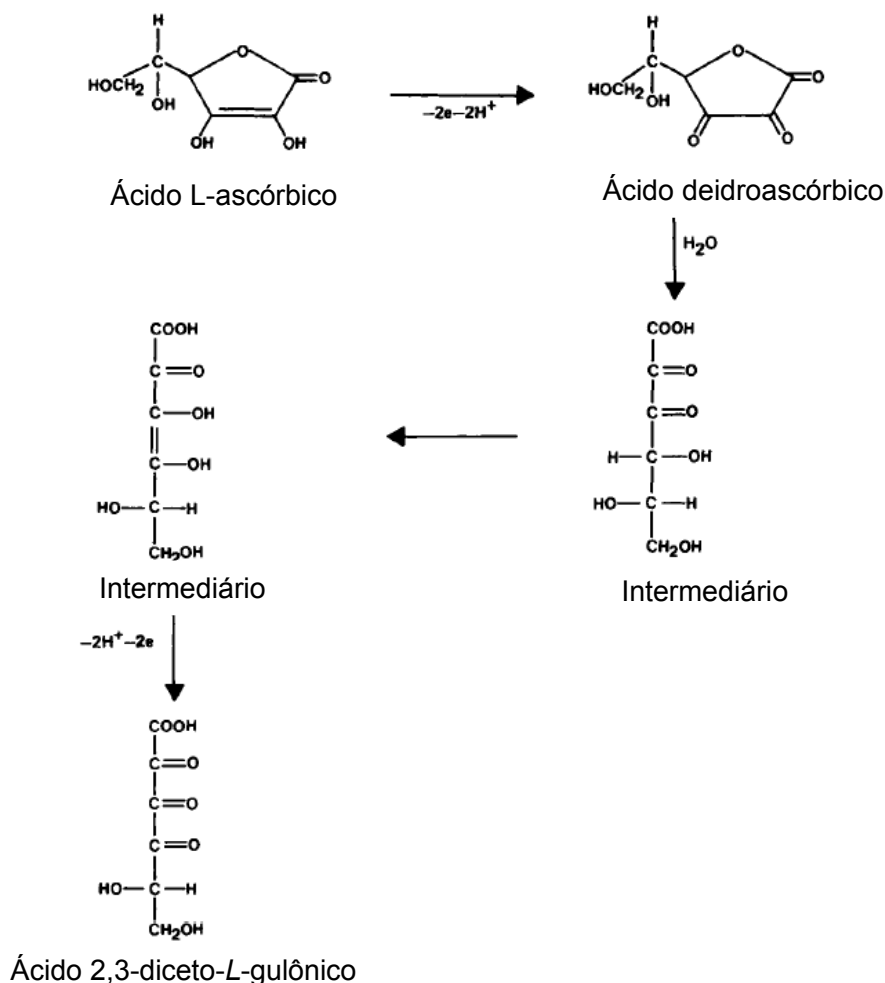


Figura 14: Degradação do ácido deidroascórbico com formação do ácido 2,3-diceto-L-gulônico em pH > 5,3. Adaptado^{76, 77, 78}

Outro comportamento interessante é em relação a presença de íons metálicos em solução aquosa como Cobre e Ferro, os quais facilitam a reação de oxidação do ácido L-ascórbico. Neste cenário, também é possível a formação de complexos com esses íons metálicos do tipo $M^{n+}L^{n-}$ ou M^+HL^- , dependendo do pH do meio como por exemplo a formação do complexo ferro ascorbato mostrado na Figura 15.^{77, 78} Plug e colaboradores⁷⁹, descrevem a formação do complexo ferro ascorbato em pH superiores a 5,5 através da diferença na absorção máxima em análises de UV-Vis em amostras apenas com íons ascorbato $\lambda_{\text{máx}} = 265 \text{ nm}$ de solução translúcida, em relação a absorção máxima em $\lambda_{\text{máx}} = 525 \text{ nm}$ com solução em presença de ferro ascorbato apresentando coloração violeta. Os autores ainda destacam a instabilidade da formação desse complexo em solução aquosa,

provavelmente devido a decomposição paralela do ácido ascórbico em ácido 2,3-dicetogulônico nessa faixa de pH, como já descrito (Figura 14) ou com a possibilidade de formação de complexos em com íons de ferro em diferentes estados de oxidação, Fe^{2+} (FeHL) ou Fe^{3+} $\text{Fe}(\text{HL})^+$.⁷⁹

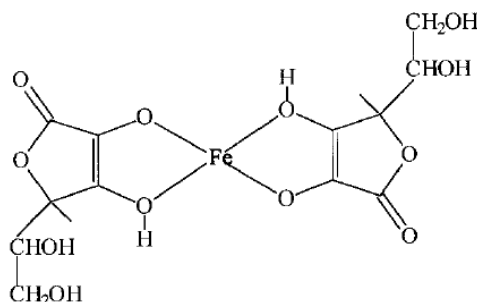


Figura 15: Estrutura sugerida para o complexo de Fe^{2+} /ácido L-ascórbico. Adaptado^{77, 78}

A estabilidade de alguns exemplos desses possíveis complexos foi também avaliada por Fornaro e Coichev⁷⁷ conforme mostrado na Tabela 8, considerando diferentes íons metálicos de transição (Manganês, Ferro, Cobalto, Níquel e Cobre) complexados pelo ascorbato em solução aquosa. Através dos valores das constantes de equilíbrio, é evidenciado em geral, baixa estabilidade desses complexos se compararmos com as constantes de estabilidade quando utilizados outros agentes complexantes descritos na Tabela 7 para este objetivo (EDTA tetrassódico, ácido nitriloacético, 1,10 fenantrolina e ácido cítrico).^{23, 51, 77} Adicionalmente, Hsieh⁸⁰ mostra que a presença de agentes complexantes (exemplo: EDTA tetrassódico) juntamente com ácido L-ascórbico em soluções aquosas reduzem consideravelmente o poder redutor do ácido L-ascórbico frente ao íon metálico, devido a previa complexação do mesmo pelo agente complexante.⁸⁰

Íon metálico	Equilíbrio	log K	I (mol L ⁻¹)
Mn^{2+}	$[\text{MnHA}]^+ / [\text{Mn}^{2+}].[\text{HA}^-]$	1,1	0
Fe^{2+}	$[\text{FeHA}]^+ / [\text{Fe}^{2+}].[\text{HA}^-]$	0,21	1,0
	$[\text{FeA}] / [\text{Fe}^{2+}].[\text{A}^{2-}]$	1,99	1,0
Co^{2+}	$[\text{CoHA}]^+ / [\text{Co}^{2+}].[\text{HA}^-]$	1,4	0
Ni^{2+}	$[\text{NiHA}]^+ / [\text{Ni}^{2+}].[\text{HA}^-]$	1,1	0
Cu^{2+}	$[\text{CuHA}]^+ / [\text{Cu}^{2+}].[\text{HA}^-]$	1,57	0,1
Cu^{2+}	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{A})]^{2+} / [\text{Cu}^{2+}].[\text{HA}^-].[\text{H}^+]$	4,7	0,1

Tabela 8: Valores de constantes de equilíbrio para complexos de ácido ascórbico com alguns íons metálicos de transição a 25°C em meios de diferente força iônica (I). Adaptado⁷⁷

3. OBJETIVOS

Mimetizar em laboratório a reação de dissolução anódica do aço SAE 4144M presente no processo industrial de usinagem eletroquímica da Robert Bosch Ltda, propondo a adição de agentes complexantes e/ou redutores à configuração do eletrólito já existente com o objetivo de reduzir a geração de precipitado (resíduo sólido). Avaliar também as consequências da adição destes agentes à solução eletrolítica em relação a eficiência da dissolução anódica; qualidade superficial final do aço e aspectos relacionados ao controle e regeneração de uma nova composição da solução eletrolítica a ser proposta para futura utilização no processo industrial.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 16 fornece um panorama das estratégias utilizadas para mimetizar o processo industrial de usinagem eletroquímica do aço SAE 4144M em laboratório, proporcionando uma visão geral do processamento da peça de trabalho, solução eletrolítica e precipitado gerado no processo. Abaixo seguem as técnicas utilizadas para a caracterização dos mesmos, bem como a sequência lógica utilizada neste trabalho:

(i) Criação de célula eletroquímica em laboratório, visando reproduzir a reação de dissolução anódica do processo industrial de usinagem eletroquímica, utilizando os materiais: Liga de aço SAE 4144M (peça de trabalho); Liga latão $\text{CuZn}_{36}\text{Pb}_3$; solução eletrolítica em presença de 100 g.L^{-1} NaCl em meio neutro ($6,5 \leq \text{pH}_{\text{inicial}} \leq 7,5$);

(ii) Caracterização dos precipitados gerados no processo industrial e em laboratório, comparando-os através das técnicas de Difratomia Raios X e Espectroscopia do Infravermelho (FTIR) afim de confirmar respectivamente se possuem similar estrutura e composição, definindo os parâmetros padronizados em laboratório.

(iii) Realização de experimentos na célula eletroquímica padronizada em laboratório com diferentes configurações do eletrólito com foco em minimizar a geração de precipitado, referenciando as possíveis reações (eletro)químicas envolvidas.

(iv) Caracterização das propriedades da solução eletrolítica (via condutimetria, pH e espectrofotometria UV-Vis), da condição da superfície da peça de trabalho (via Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrofotometria de Emissão Ótica e Rugosidade R_a/R_z por perfilometria), do precipitado gerado (via gravimetria, Difratomia de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia do Infravermelho) e mensurar taxa de remoção de material real obtida no processo;

(v) Definição da configuração ótima da nova solução eletrolítica proposta sob adição de agentes complexantes e/ou redutores, avaliando estabilidade e métodos de regeneração para futura utilização deste eletrólito em ambiente industrial.

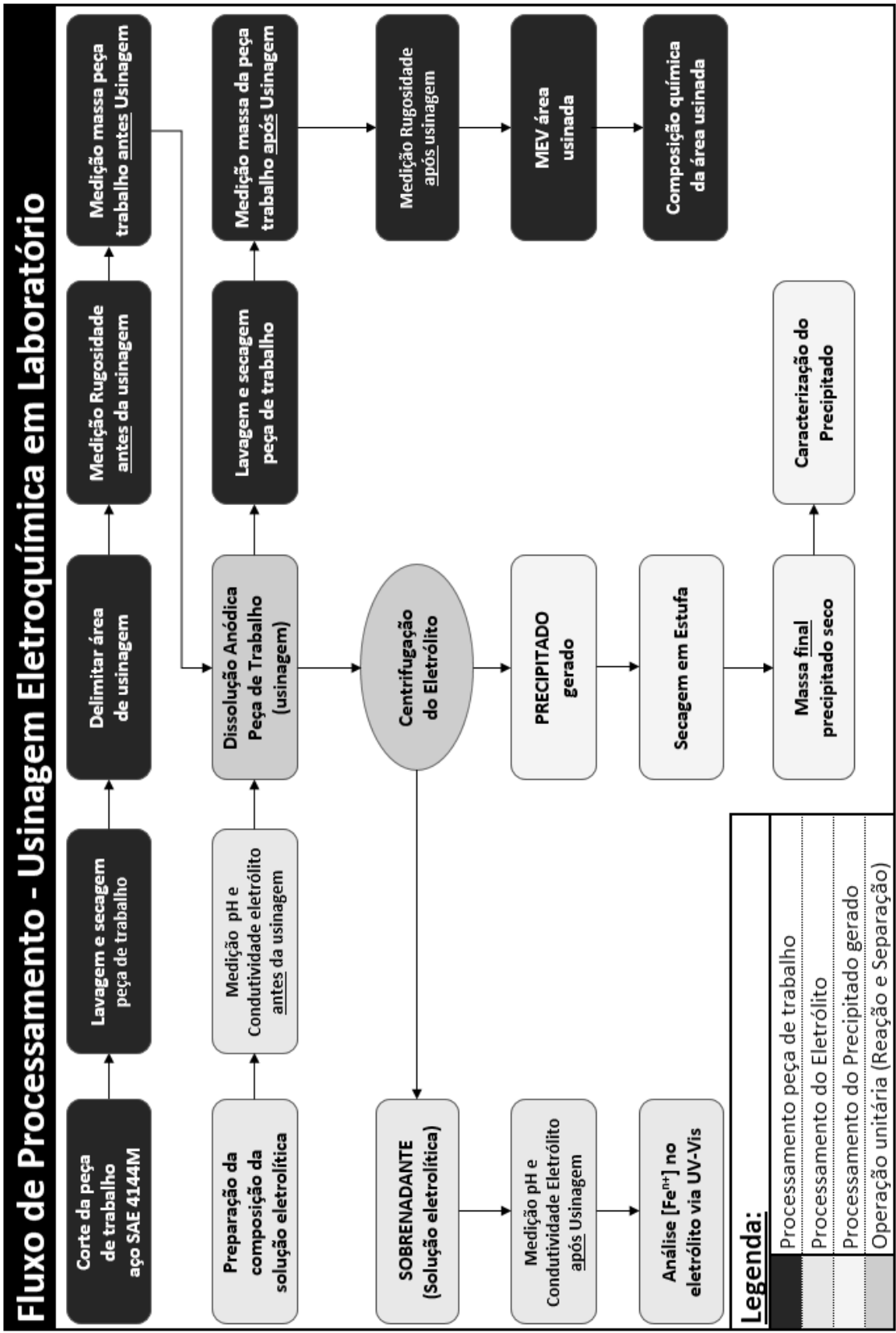


Figura 16: Fluxo de processamento do desbaste eletroquímico realizado em laboratório. Autoria própria.

4.1 PROCESSAMENTO DA PEÇA DE TRABALHO

Os corpos de prova da peça de trabalho foram fabricadas através do corte de uma barra de aço SAE 4144M nas dimensões de 10,0 mm x 20,0 mm x 5,0 mm (tolerâncias $\pm 1,0$ mm), via operação de fresamento (remoção de material metálico por auxílio de uma ferramenta giratória de múltiplos gumes cortantes)^{1,3}. Após o corte, as peças foram lavadas com água corrente em temperatura ambiente com auxílio de detergente para remoção de resíduos (cavaco e óleo), realizando secagem com ar atmosférico comprimido sob pressão de 6 bar. Visando padronizar e delimitar a área de dissolução em 1,0 cm², foi realizado o isolamento em regiões de interesse da peça de trabalho com auxílio de esmalte sintético (Figura 17).

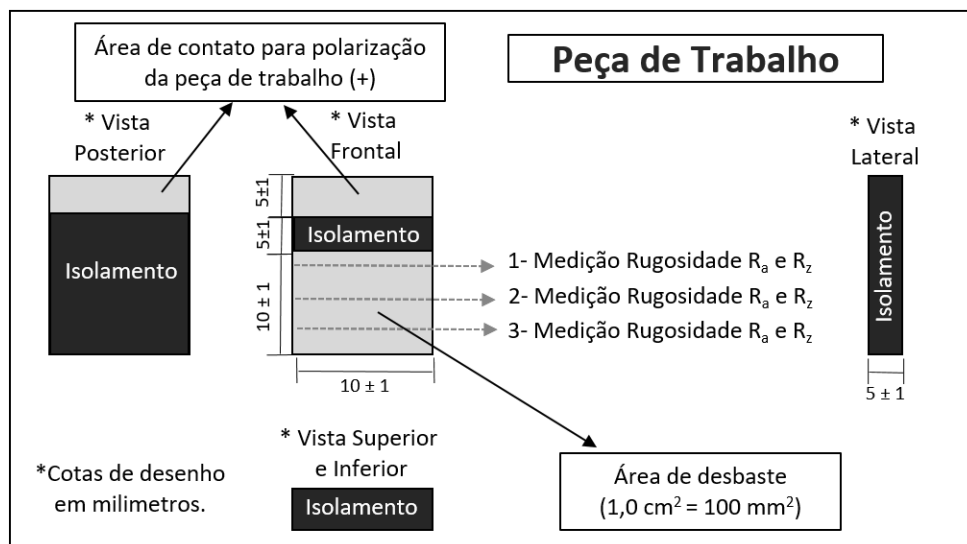


Figura 17: Preparação da peça de trabalho para a usinagem eletroquímica e posição de medição da rugosidade superficial. Autoria própria.

Logo após a realização da dissolução anódica e previamente as caracterizações, foram realizadas lavagem com água corrente em temperatura ambiente com detergente e secagem com lenços umedecidos das peças de trabalho afim de remover impurezas e oxihidróxidos adsorvidos na superfície, os quais são originados pelo processo. Vale ressaltar que cada experimento foi realizado com um corpo de prova novo, de modo a garantir a confiabilidade nas futuras caracterizações da peça de trabalho, principalmente relacionadas a qualidade superficial.

A avaliação da qualidade superficial da área desbastada, foi realizada através da caracterização via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - FEI Quanta 200) e também pela verificação da rugosidade superficial R_a e R_z (conceito descrito no item 2.1.2 via perfilometro Mahr Perthometer Concept PKR) em 3 níveis horizontalmente (Figura 17) ^{1,3}. Com o objetivo de obter um parâmetro da uniformidade da região antes e após a dissolução anódica, foram calculados média e desvio padrão dentre esses 3 níveis em cada corpo de prova.

A análise da composição química da peça de trabalho, com objetivo tanto de confirmar o atendimento às especificações da liga do aço SAE 4144M quanto identificar possível existência de alterações devido influência das configurações de eletrólitos testados, foi realizada antes e após as reações de dissolução anódica via espectrômetro de emissão ótica (Spectrolab Analytical Instrum).

Para o cálculo da taxa de remoção de material real do processo ^{17,45-47}, através das equações previamente descritas no item 2.1.2, foram obtidas a variação de massa das peças de trabalho antes e após o processo de dissolução anódica por meio de balança analítica (Shimadzu AUY 220), considerado peso específico do aço SAE 4144M $\rho_{SAE4144M}=7,87 \text{ g.cm}^{-3}$. ²³

4.2 PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO

4.2.1 SOLUÇÃO ELETROLÍTICA DE REFERÊNCIA

A solução eletrolítica atualmente utilizada em processo industrial de usinagem eletroquímica do aço SAE 4144M na Robert Bosch Ltda é composta de cloreto de sódio (reagente proveniente da Refinaria Nacional de Sal S.A. – Cisne Tarja Amarela), e água desmineralizada ou destilada (H_2O). A solução eletrolítica apresenta concentração de 100 g.L^{-1} do Sal, a faixa de pH de $6,5 \leq \text{pH}_{\text{inicial}} \leq 7,5$. Segundo Cirilo¹⁴ e Taylor e colaboradores⁸¹ a utilização de NaCl proporciona alta taxa de remoção de material e estabilidade da solução eletrolítica visto que neste sistema os íons metálicos removidos da peça de trabalho através da dissolução anódica precipitam diretamente na forma de oxihidróxidos, gerando elevada quantidade de precipitado.

Afim de mimetizar o processo industrial em laboratório via padronização da célula eletroquímica de dissolução anódica, foi mantido a origem do reagente de cloreto de sódio, utilizado água destilada para dissolução do sal na mesma concentração e faixa de pH utilizados no processo industrial. Essa configuração foi utilizada como solução eletrolítica referência para comparação de todos os resultados frente as demais composições de eletrólitos a serem apresentadas a seguir.

4.2.2 SOLUÇÃO ELETROLÍTICA COM ADIÇÃO DE AGENTE COMPLEXANTE

Dentre os possíveis agentes complexantes evidenciados na literatura com potencial utilização em usinagem eletroquímica^{61, 62, 81} e previamente explanados na Tabela 7, foi escolhida a utilização do EDTA tetrassódico (reagente proveniente da BIOTEC reagentes analíticos) devido seu excelente poder complexante de íons metálicos em solução, principalmente de Fe^{n+} (presente de 95% a 97% da liga do aço SAE 4144M)^{23,51}.

No trabalho de Kim e colaboradores⁶¹, é sugerida faixa de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ($1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) a $20,0 \text{ g.L}^{-1}$ ($4,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) de EDTA^{4-} na composição da soluções eletrolítica para processo de usinagem eletroquímica. Segundo os autores essa faixa é suficiente para promover a ação complexante dos íons metálicos e ao mesmo tempo não interferir significativamente nas propriedades hidrodinâmicas do eletrólito, como por exemplo viscosidade. Todavia, a estratégia foi adicionar EDTA tetrassódico à solução eletrolítica de referência com concentração levemente acima da faixa sugerida [de 5 g.L^{-1} ($1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) até $35,0 \text{ g.L}^{-1}$ ($7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)] para garantir que esteja em excesso em relação a quantidade de íons metálicos removidos (apêndice A), proporção estequiométrica de complexação é equimolar, e avaliar qual a proporção ótima entre NaCl e EDTA^{4-} (Teste A e B da Tabela 9) sendo o pH inicial das soluções apenas monitorado.

Teste	Objetivo	Composição Solução Eletrolítica (Triplicata)
A	Avaliar desempenho eletrólito em relação a concentração de EDTA ⁴⁻	100 g.L ⁻¹ NaCl (1,7 mol.L ⁻¹)
		100 g.L ⁻¹ NaCl (1,7 mol.L ⁻¹) + 5,0 g.L ⁻¹ EDTA ⁴⁻ (1,1.10 ⁻² mol.L ⁻¹)
		100 g.L ⁻¹ NaCl (1,7 mol.L ⁻¹) + 15,0 g.L ⁻¹ EDTA ⁴⁻ (3,3.10 ⁻² mol.L ⁻¹)
		100 g.L ⁻¹ NaCl (1,7 mol.L ⁻¹) + 25,0 g/L EDTA ⁴⁻ (5,5.10 ⁻² mol.L ⁻¹)
		100 g.L ⁻¹ NaCl (1,7 mol.L ⁻¹) + 35,0 g/L EDTA ⁴⁻ (7,5.10 ⁻² mol.L ⁻¹)
B	Avaliar influência da concentração de NaCl em relação a faixa de concentração de EDTA ⁴⁻ definida teste A	100 g.L ⁻¹ NaCl (1,7 mol.L ⁻¹)
		95,0 g.L ⁻¹ NaCl (1,6 mol.L ⁻¹) + 5,0 g.L ⁻¹ EDTA (1,1.10 ⁻² mol.L ⁻¹)
		85,0 g.L ⁻¹ NaCl (1,5 mol.L ⁻¹) + 15,0 g.L ⁻¹ EDTA (3,3.10 ⁻² mol.L ⁻¹)
		75,0 g.L ⁻¹ NaCl (1,3 mol.L ⁻¹) + 25,0 g/L EDTA (5,5.10 ⁻² mol.L ⁻¹)
		65,0 g.L ⁻¹ NaCl (1,1 mol.L ⁻¹) + 35,0 g/L EDTA (7,5.10 ⁻² mol.L ⁻¹)

Tabela 9: Configurações das soluções eletrolíticas para avaliação do desempenho com a adição de agente complexante (EDTA tetrassódico). Autoria própria.

4.2.3 SOLUÇÃO ELETROLÍTICA COM ADIÇÃO DE AGENTE REDUTOR

Dentre os possíveis agentes redutores evidenciados na literatura com potencial aplicação em usinagem eletroquímica⁶¹ e previamente explanados no item 2.3.3, foi escolhida a utilização do ácido L-ascórbico (reagente proveniente da BIOTEC Reagentes analíticos) devido ser um excelente antioxidante, podendo promover assim a reação paralela de redução dos íons metálicos removidos através da dissolução anódica da peça de trabalho. Para Ferro, a redução do íon Fe³⁺ para Fe²⁺, mostra potencial para uma redução significativa da quantidade de oxihidróxidos formados no processo (precipitado), uma vez que os valores das constantes do produto de solubilidade para oxihidróxidos de Fe²⁺ [K_{ps} Fe(OH)₂ a 25°C = 8,0.10⁻¹⁶] em relação a oxihidróxidos de Fe³⁺ [K_{ps} Fe(OH)₃ a 25°C = 4,0.10⁻³⁸] é drasticamente maior (ordem de magnitude de 10¹⁶), e quanto maior o valor desta constante de equilíbrio (K_{ps}), maior é a tendência do íon metálico permanecer solúvel em solução aquosa, reduzindo a quantidade de precipitado gerado.^{51, 53}

Kim e colaboradores⁶¹, também sugerem a faixa de 0,5 g.L⁻¹ (2,84.10⁻² mol.L⁻¹) a 20,0 g.L⁻¹ (1,14.10⁻¹ mol.L⁻¹) para a adição de agentes redutores na composição da soluções eletrolítica para processo de usinagem eletroquímica, por motivo similar ao previamente descrito na adição de agentes complexantes, esta faixa ser suficiente para promover a ação redutora dos íons metálicos e ao mesmo tempo não interferir

significativamente nas propriedades físicas do eletrólito. Entretanto, a estratégia foi adicionar ácido L-ascórbico à solução eletrolítica de referência com concentração levemente acima da faixa sugerida [de 10 g.L^{-1} ($5,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) até $30,0 \text{ g.L}^{-1}$ ($1,70 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$)], novamente por motivo similar, garantir que esteja em excesso em relação a quantidade de íons metálicos removidos (apêndice A) e avaliar qual a proporção ótima entre NaCl e este antioxidante (Teste C da Tabela 10), sendo o pH inicial das soluções apenas monitorado.

Em seguida (Teste D da Tabela 10), foi analisada a influência do pH da solução eletrolítica previamente ao início da dissolução anódica, sendo este ajustado através da adição de hidróxido de sódio 0,1 M novamente logo após a formação da composição da solução eletrolítica em cada batelada, ou seja, após o ajuste do pH não foi adicionado mais nenhuma substância no eletrólito previamente ao início da dissolução anódica. Esta análise é necessária também para avaliar o comportamento deste sistema em ampla faixa de pH, devido este parâmetro influenciar no equilíbrio das reações envolvidas e estabilidade das substâncias na solução eletrolítica.

Teste	Objetivo	Composição Solução Eletrolítica (Triplicata)
C	Avaliar desempenho eletrólito em relação concentração de ácido L-ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)	$100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl } (1,7 \text{ mol.L}^{-1})$
		$100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl } (1,7 \text{ mol.L}^{-1}) + 10,0 \text{ g.L}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_6 (5,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$
		$100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl } (1,7 \text{ mol.L}^{-1}) + 20,0 \text{ g.L}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_6 (1,14 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$
		$100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl } (1,7 \text{ mol.L}^{-1}) + 30,0 \text{ g.L}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_6 (1,70 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})$
D	Avaliar influência do pH em proporção ótima NaCl/ácido L-ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) definida	$100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl } (1,7 \text{ mol.L}^{-1}) \rightarrow \text{pH}_{\text{inicial}} = 4,0$
		$100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl } (1,7 \text{ mol.L}^{-1}) \rightarrow \text{pH}_{\text{inicial}} = 7,0$
		$100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl } (1,7 \text{ mol.L}^{-1}) \rightarrow \text{pH}_{\text{inicial}} = 10,0$
		$100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl } (1,7 \text{ mol.L}^{-1}) + 20,0 \text{ g.L}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_6 (1,14 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}) \rightarrow \text{pH}_{\text{inicial}} = 4,0$
		$100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl } (1,7 \text{ mol.L}^{-1}) + 20,0 \text{ g.L}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_6 (1,14 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}) \rightarrow \text{pH}_{\text{inicial}} = 7,0$
		$100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl } (1,7 \text{ mol.L}^{-1}) + 20,0 \text{ g.L}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_6 (1,14 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}) \rightarrow \text{pH}_{\text{inicial}} = 10,0$

Tabela 10: Configurações das soluções eletrolíticas para avaliação do desempenho com a adição de agente redutor (ácido L-ascórbico). Autoria própria.

4.3 PARÂMETROS DA CÉLULA DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA EM LABORATÓRIO

Para a padronização da célula eletroquímica em laboratório, foram utilizados materiais de idêntica composição dos aplicados em processo industrial de usinagem

eletroquímica da multinacional, sendo estes, a peça de trabalho composta de aço SAE 4144M e contra eletrodo composto de latão $\text{CuZn}_{36}\text{Pb}_3$ com geometria constante nos ensaios (apêndice C), além da solução eletrolítica de referência com NaCl previamente descrita. Os parâmetros como distância entre contra eletrodo e peça de trabalho; nível de agitação e magnitude da diferença de potencial aplicado (voltagem), foram adaptados com base nos recursos laboratoriais disponíveis e mantidos constantes em todos os experimentos visando segurança, confiabilidade e repetibilidade dos resultados a serem obtidos. Tais parâmetros padronizados são descritos na Tabela 12.

Parâmetro Padronizado	Valor
Tempo de processo	180 s
Potencial Aplicado (Voltagem) - GERADOR Minipa MPS – 303D	5,0 V
Densidade de corrente – Multímetro digital DT 830	Monitorado (Âmperes)
Temperatura inicial Eletrólito - Termômetro de mercúrio convencional	$22 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Agitação do Eletrólito no Processo - Agitador Magnético: Fisatom Mod. 752	800 ~ 1000 RPM
Volume de Eletrólito	30 mL
Área de desbaste - Peça de trabalho	$1,0 \text{ cm}^2$
Área de desbaste - Contra Eletrodo	$2,55 \text{ cm}^2$
Distância entre contra eletrodo e peça de trabalho - Paquímetro manual	$1,5 \pm 0,5 \text{ mm}$

Tabela 11: *Parâmetros padronizados para mimetização reação de dissolução anódica do aço SAE 4144M em laboratório. Autoria própria.*

Para a definição do potencial aplicado entre os eletrodos (5,0 V) e o tempo de processo (180 s) foi levado em consideração a quantidade de precipitado gerado ser suficiente para que se tivesse sensibilidade e repetibilidade na caracterização do mesmo após a dissolução anódica. Esses parâmetros são os que apresentam maior influência na quantidade de geração de precipitado no processo, sendo proporcionais a este efeito, ou seja, quanto maior a magnitude do potencial aplicado e/ou tempo de processo, maior é a remoção de material e consequentemente a quantidade de precipitado gerado.

A Figura 18 mostra a célula eletroquímica montada, bastando apenas a aplicação do potencial de entre a peça de trabalho e o contra eletrodo para o início do processo. Todos os experimentos foram realizados em triplicata visando proporcionar a análise

estatística simples dos resultados com dados de média e desvio padrão. Primeiramente foi reproduzido apenas a solução eletrolítica de referência ($100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$; $6,5 \leq \text{pH}_{\text{inicial}} \leq 7,5$) a fim de definir os parâmetros utilizados da Tabela 12 e em uma segunda etapa, foram considerados os estudos com as demais configurações das soluções eletrolíticas previamente mencionadas. Vale novamente ressaltar que a configuração adotada na Figura 18 teve objetivo de ser o mais representativo possível com os recursos disponíveis do processo em ambiente industrial (Figura 1), presente na multinacional.

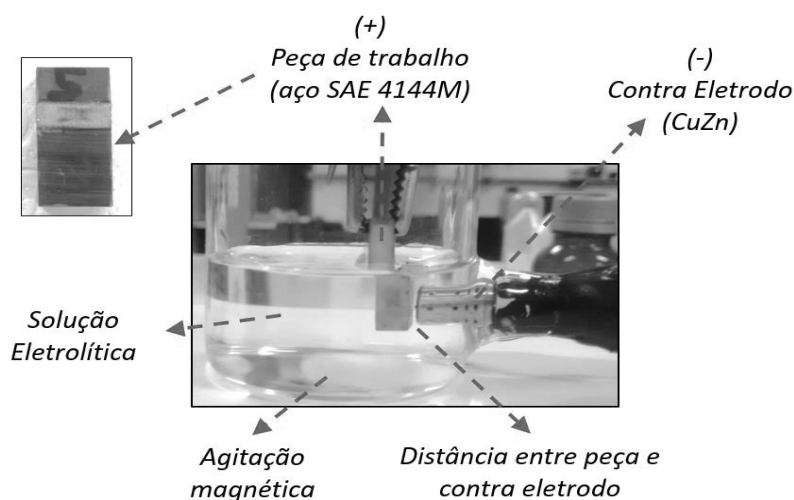


Figura 18: Célula do eletroquímica padronizada em laboratório. Autoria própria.

4.4 REMOÇÃO DO PRECIPITADO GERADO APÓS REAÇÃO

A separação da solução eletrolítica e o precipitado gerado no processo foi realizada via centrifugação. Tubos para centrífuga tipo Falcon de polipropileno de 15mL foram previamente pesados em balança analítica (Shimadzu AUY 220), preenchidos com a solução resultante do processo e submetidos a centrifuga (Spinlab SL-5M-PLATE) por 30 minutos a 4.500 RPM. Após a retirada do sobrenadante (solução eletrolítica após a dissolução anódica), o recipiente com o precipitado foi submetido à estufa (Sterilifer Modelo SX 1.3 DTME Digital) por aproximadamente 48h a 90°C para secagem do sólido e novamente pesado para obtenção da massa de precipitado gerado seco.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO PRECIPITADO

Técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV - FEI Quanta 200), difratometria de raios-X (DRX – Shimadzu XRD-7000) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier FTIR (BOMEM MB-155S FTIR-Hartmann & Braun, resolução 4 cm^{-1}) utilizando pastilhas de KBr, foram utilizadas para a caracterização do precipitado gerado em laboratório tanto a critério de comparação com o obtido em processo industrial da multinacional quanto para comparar características do precipitado gerado frente as diferentes composições de soluções eletrolíticas testadas.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

4.6.1 PROPRIEDADES DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Em todos os experimentos, foram monitorados condutividade e pH das soluções eletrolíticas antes e após a reação de dissolução anódica, afim de observar as variações nessas propriedades no processo. Para a determinação da concentração de Fe^{n+} presente na solução eletrolítica obtida após a reação, foi utilizado o método espectrofotometria UV-Vis (Agilent Cary 60), construindo curvas analíticas dedicadas para cada composição de solução eletrolítica testada.

4.6.2 DETERMINAÇÃO DE $[\text{Fe}^{n+}]$ NO ELETRÓLITO APÓS REAÇÃO

4.6.2.1 Curva Analítica da solução eletrolítica com NaCl e EDTA tetrassódico

Na construção da curva analítica da solução eletrolítica de NaCl e EDTA^{4-} para a determinação da concentração de Fe^{n+} após a reação, foram criadas soluções com diferentes concentrações de Fe^{2+} (reagente $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ proveniente da BIOTEC Reagentes Analíticos) e Fe^{3+} (reagente $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ proveniente da Sigma-Aldrich) independentemente, conforme Tabela 13. Em todas as soluções, foi utilizado água destilada para diluição das espécies e considerado propositalmente o excesso da proporção molar de NaCl e EDTA^{4-} em relação a Fe^{2+} ou Fe^{3+} , com o objetivo que todo o

íon metálico fosse totalmente complexado (resultando em uma solução homogênea) e mimetizar as propriedades da solução eletrolítica.

Concentrações para construção da curva analítica NaCl + EDTA ⁴⁻			
Varredura UV-Vis	Concentração [Fe ³⁺] ou [Fe ²⁺] mmol.L ⁻¹	Concentração [NaCl] mol.L ⁻¹	Concentração [EDTA ⁴⁻] mmol.L ⁻¹
a	0,04	1,71	29,94
b	0,10	1,70	29,85
c	0,50	1,67	29,25
d	1,00	1,63	28,50
e	2,50	1,50	26,25
f	5,00	1,28	22,50
g	6,75	1,13	19,88
h	7,50	1,07	18,75
i	10,00	0,86	15,00

Tabela 12: Amostras para varredura em UV-Vis (de “a” até “i” e construção da curva analítica na determinação de [Feⁿ⁺] na solução eletrolítica de NaCl e EDTA tetrassódico. Autoria própria.

Cada amostra criada foi submetida ao espectrômetro UV-Vis, onde foi realizada a varredura no intervalo de comprimento de onda de 300nm < λ < 850nm, obtendo-se assim os respectivos valores de absorbância para criação da curva analítica. Sendo esta construída a partir da definição de um comprimento de onda específico para este sistema (o qual apresentasse maior intensidade do sinal de absorbância) e da aplicação da lei de Lambert-beer (a qual correlaciona a concentração da espécie em interesse com absorbância lida).³⁰ Neste sistema, o sinal de absorbância é obtido através da transição eletrônica da fotoredução do íon metálico através da absorção de luz (hν) incidida na amostra, conforme reação descrita abaixo. Quanto mais intensificada a coloração da amostra, maior é a concentração do complexo formado em solução (e consequentemente de Feⁿ⁺), logo mais intensificado é o sinal de absorbância obtido.^{62, 66}



4.6.2.2 Curva analítica para solução eletrolítica com NaCl e Ácido (L) Ascórbico

Para a construção da curva analítica da solução eletrolítica de NaCl e ácido L-ascórbico para a determinação da concentração de Feⁿ⁺ após a reação, foram também criadas soluções com diferentes concentrações de Fe²⁺ (reagente FeSO₄.7H₂O proveniente da BIOTEC Reagentes analíticos) e Fe³⁺ (reagente FeCl₃.6H₂O proveniente

Sigma-Aldrich) independentemente, conforme Tabela 14. Em todas as soluções, foi utilizado água destilada para diluição das espécies e também considerado propositalmente o excesso da proporção molar de NaCl e ácido L-ascórbico em relação a Fe^{2+} ou Fe^{3+} , com o objetivo aqui de reduzir os íons metálicos e mimetizar as propriedades da solução eletrolítica após a dissolução anódica da peça de trabalho.

Concentrações para construção da curva analítica NaCl + Ácido L-ascórbico			
Varredura UV-Vis	Concentração $[\text{Fe}^{3+}]$ ou $[\text{Fe}^{2+}]$ mmol.L⁻¹	Concentração $[\text{NaCl}]$ mol.L⁻¹	Concentração $[\text{Ácido (L) Ascórbico}]$ mmol.L⁻¹
a	0,04	1,71	113,33
b	0,10	1,70	112,98
c	0,50	1,67	110,71
d	1,00	1,63	107,87
e	2,50	1,50	99,36
f	5,00	1,28	85,16
g	6,75	1,13	75,23
h	7,50	1,07	70,97
i	10,00	0,86	56,78

Tabela 13: Amostras para varredura em UV-Vis (de “a” até “i” e construção da curva analítica na determinação de $[\text{Fe}^{n+}]$ na solução eletrolítica de NaCl e ácido L-ascórbico. Autoria própria.

Cada amostra criada foi submetida ao espectrômetro UV-Vis, onde foi realizada a varredura no intervalo de comprimento de onda de $300\text{nm} < \lambda < 850\text{nm}$, obtendo-se assim os respectivos valores de absorbância para criação da curva analítica. Foram construídas duas varreduras no UV-Vis para a futura construção de diferentes curvas analítica, mantendo-se idênticas proporções descritas na Tabela 14. A primeira foi construída em meio ácido em $\text{pH} < 5,0$ situação onde se espera a estabilidade e reversibilidade do comportamento redox do ácido L-ascórbico para ácido L-deidroascórbico e vice-versa (soluções de coloração levemente amarelada com absorção próximo à $\lambda = 350\text{ nm}$).⁸² Em contra partida, a segunda avaliação foi realizada em meio alcalino, $\text{pH} > 5,0$ visando avaliar a situação de formação de Ferro/ascorbato (solução de coloração violeta com absorção próximo à $\lambda = 525\text{ nm}$)^{77, 78} e também possível abertura do anel por hidrólise e formação do ácido 2,3 diceto-L-gulônico, conforme previamente descrito nos estudos de Dryhurst e colaboradores⁷⁶, para aumento do pH do meio foi utilizado NaOH 0,1M sempre ajustado logo após a formação da composição da solução eletrolítica em cada batelada

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PEÇA DE TRABALHO PREVIAMENTE À DISSOLUÇÃO ANÓDICA

A análise de espectrofotometria de emissão ótica foi utilizada para confirmar se a composição química da liga metálica utilizada nos experimentos atendia as especificações do aço SAE 4144M. Esta análise é muito empregada em indústrias metalúrgicas, fundições e siderúrgicas no controle de processo e qualidade, pois é capaz de detectar multielementos de maneira rápida e simultânea desde escala de partes por milhão (ppm) até níveis percentuais, principalmente em amostras de ligas metálicas. Baseia-se na passagem de eletricidade entre a amostra e um eletrodo, fornecendo energia necessária para excitar os átomos da amostra, os quais são promovidos para uma camada energética mais elevada. Cessando a fonte de excitação, os elétrons voltam à camada energética original, emitindo energia em forma de luz e em determinado comprimento de onda, dando origem assim ao espectro característico do elemento. O comprimento de onda identifica o elemento detectado, enquanto que a intensidade da linha espectral emitida, a quantidade deste elemento presente na amostra.⁸³ A Tabela 14 mostra os resultados constatando que as amostras utilizadas atendem as especificações.

Elemento	Especificação (%) Aço SAE 4144M ²³	Composição Encontrada (%)
C	0,42 a 0,46	0,429
Si	0,20 a 0,30	0,247
Mn	0,90 a 1,10	0,916
P	Max. 0,025	<0,00050
S	0,010 a 0,020	0,0101
Cr	1,15 a 1,30	1,21
Ni	Max. 0,25	0,145
Mo	0,25 a 0,35	0,292
Cu	Max. 0,35	0,183
Fe	Restante	96,52

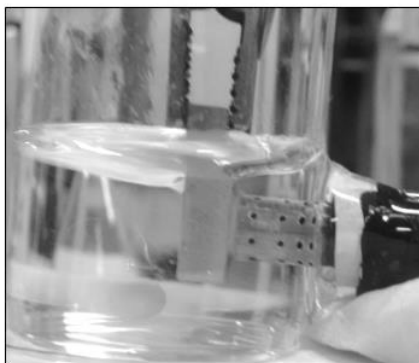
Tabela 14: *Análise da composição química do aço SAE 4144M utilizado nos experimentos via espectrometria de emissão ótica. Autoria própria.*²³

Após o corte da barra do aço via fresamento, os corpos de prova foram submetidos a análise de rugosidade superficiais R_a e R_z via perfilômetro, com o objetivo de avaliar as características superficiais previamente ao processo de dissolução anódica. Os resultados obtidos confirmam a característica de uma superfície lisa, de baixa rugosidade e bom acabamento, uma vez que quanto menores são os valores de R_a e R_z , melhor é o acabamento da superfície, resultados obtidos foram: $R_a = 0,08 \pm 0,02 \mu\text{m}$ e $R_z = 0,80 \pm 0,21 \mu\text{m}$, valores estes dentro do esperado para a operação de corte via fresamento conforme Diniz e colaboradores ($0,01 \mu\text{m} \leq R_a \leq 6,0 \mu\text{m}$ e $R_z < 10,0 \mu\text{m}$).^{1,3}

5.2 REPRODUÇÃO DA REAÇÃO DE DISSOLUÇÃO ANÓDICA

Mimetizando ao máximo as características do processo de usinagem eletroquímica do aço SAE 4144M presente na Robert Bosch Ltda em laboratório, conforme os recursos disponíveis e com a solução eletrolítica de referência (utilizada pela multinacional, 100 g.L^{-1} NaCl a $6,5 \leq \text{pH}_{\text{inicial}} \leq 7,5$), foi possível definir os parâmetros padronizados da célula eletroquímica previamente descritos na Tabela 12. Tal padronização fez-se necessária para a assertiva comparação dos resultados a serem mostrados para as diferentes composições das soluções eletrolíticas testadas. Nesta configuração, foi evidenciado significativa geração de precipitado e também a adsorção do mesmo na superfície da peça de trabalho (Figura 19), confirmando necessidade de uma etapa de limpeza para remoção dessas impurezas tanto da superfície da peça quanto do contra eletrodo após cada ensaio, assim como observado em ambiente industrial, fato que, provoca altos custos operacionais.

Antes Dissolução Anódica



Após Dissolução Anódica



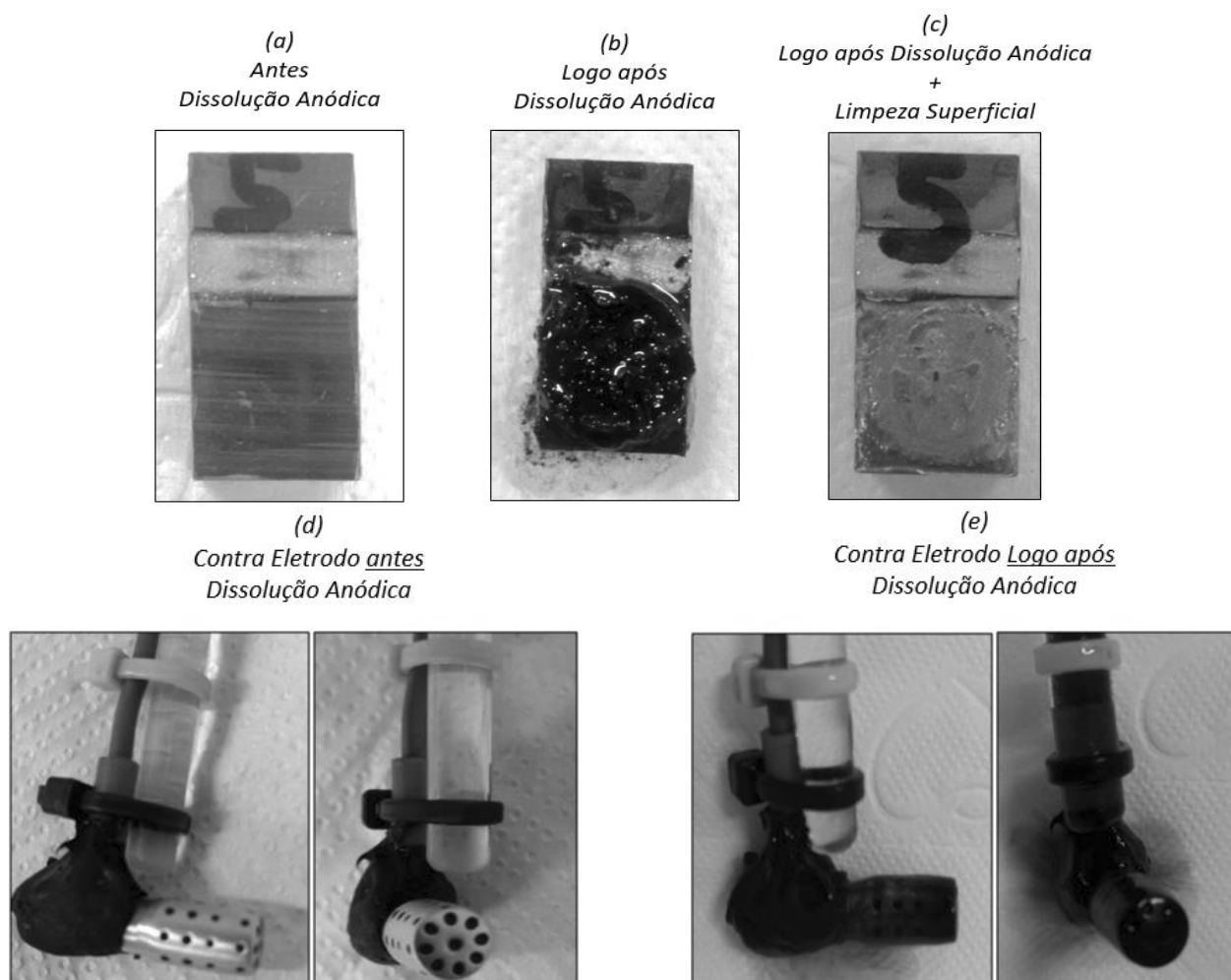


Figura 19: Imagens da célula eletroquímica padronizada utilizando solução eletrolítica de referência antes/após a reação de dissolução anódica e condição superficial da peça de trabalho. Peça de trabalho: (a) antes do processo; (b) Logo após processo; (c) Peça após processo e etapa de limpeza. (d) contra eletrodo antes do processo; (e) Contra eletrodo logo após o processo. Autoria própria.

5.2.1 SUPERFÍCIE DA PEÇA DE TRABALHO

A análise de MEV da superfície da peça de trabalho é apresentada na Figura 20. É evidenciado um aumento significativo na rugosidade superficial após o processo, quando comparada à superfície da peça antes do processo [Figuras 20(a) e 20(b)]. Tal comportamento também é constatado nos valores obtidos de $R_a = 1,70 \pm 0,89 \mu\text{m}$ e $R_z = 8,31 \pm 1,89 \mu\text{m}$. Em processo industrial [Figuras 20(c) e 20(d)], essa variação da rugosidade superficial é minimizada pela ação mecânica forçada na solução eletrolítica

através da circulação em fluxo turbulento e sob pressão (exemplo: esquema previamente mostrado na Figura 8). Esse comportamento é confirmado no comparativo dessas imagens do processo industrial em relação ao laboratorial [Figuras 20(e) e 20(f)], onde é evidenciado melhor acabamento da superfície no processo seriado.⁸⁴⁻⁸⁶

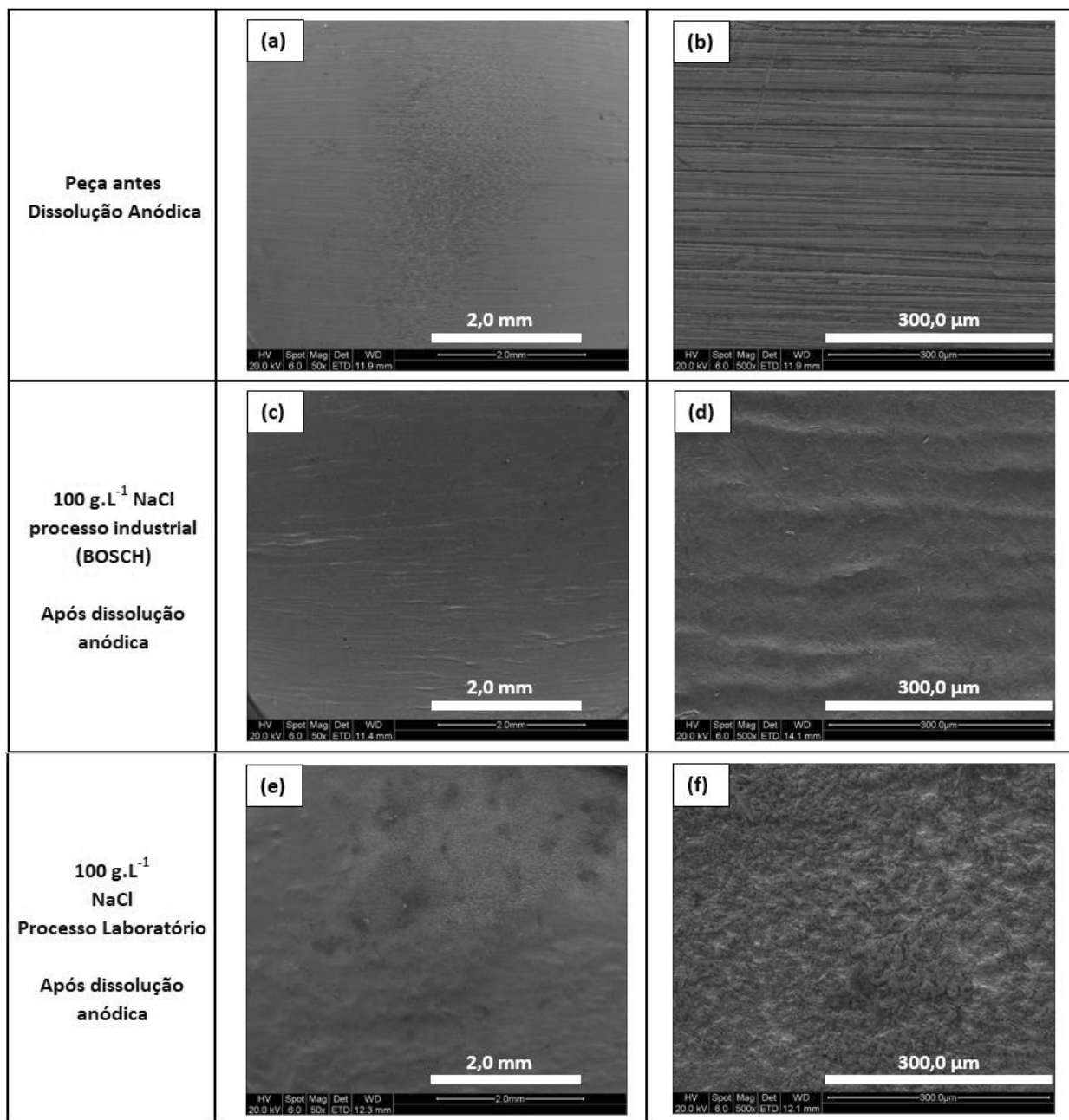


Figura 20: Análise microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da peça de trabalho antes da dissolução anódica [(a) e (b)] e após reação de dissolução anódica tanto do processo industrial [(c) e (d)] quanto da célula padronizada em laboratório [(e) e (f)]. Autoria própria.

5.2.2 CARACTERÍSTICAS DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA DE REFERÊNCIA

A Tabela 17 mostra os demais resultados obtidos na padronização da célula eletroquímica em laboratório utilizando a solução eletrolítica de referência. Resultados estes foram considerados como referência para futuro critério de comparação das demais configurações de eletrólitos sugeridas e avaliadas neste trabalho, pois a configuração de $100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$ e $6,5 \leq \text{pH}_{\text{inicial}} \leq 7,5$ é a solução eletrolítica utilizada no processo industrial em estudo.

O valor teórico calculado da quantidade de material dissolvido anodicamente da peça de trabalho neste processo foi calculado no apêndice A sob aplicação da lei de eletrólise de Faraday. O valor teórico de 78,14 mg foi obtido, considerando a aproximação da peça de trabalho ser composta exclusivamente de Ferro (presente em 95% a 97% na liga do aço SAE 4144M). Comparando o valor teórico (78,14 mg) com o valor real obtido conforme Tabela 17 ($67,97 \pm 15,95 \text{ mg}$), é observado certa coerência do resultado encontrado, pois o valor teórico se encontra dentro da faixa estatística permissível pelo intervalo de desvio padrão do valor real, ou seja, entre 52,02 mg e 83,92 mg. Todavia, o cálculo simplificado do apêndice A não pode ser levado em consideração para demais conclusões sobre o processo, pois foi desconsiderada a natureza completa de todas as substâncias que podem estar sendo dissolvidas anodicamente da peça de trabalho bem como a ocorrência de possíveis reações paralelas.²³

Na avaliação teórica do balanço de massa do sistema, a quantidade de material removida da peça de trabalho na dissolução anódica deve ser a somatória da quantidade presente dissolvida na solução eletrolítica com a quantidade precipitada, mas frente a esta dificuldade em qualificar e quantificar as possíveis reações paralelas envolvidas e as espécies em sua totalidade, a avaliação de maneira puramente analítica e precisa do balanço de massa desse sistema acaba ficando comprometida.

Outro ponto importante observado é o drástico aumento do pH da solução eletrolítica (de 6,5 para 10,63) após a dissolução anódica, comprovando a ocorrência da reação catódica de redução da água ($2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$) e contribuindo para geração de resíduos sólidos (massa de precipitado obtido = $232,2 \pm 33,4 \text{ mg}$).

Item	Característica	Resultado (Triplicata)
Peça de trabalho	Variação de massa no processo	$67,97 \pm 15,95$ mg
	Taxa de remoção de material real	$2,88 \pm 0,47$ mm ³ /min
	Rugosidade superficial final	$R_a = 1,70 \pm 0,89$ µm $R_z = 8,31 \pm 1,89$ µm
	Corrente durante dissolução anódica	$1,5 \pm 0,1$ A
Solução Eletrolítica	Condutividade a 20°C	$\sigma_{\text{Inicial}} = 101,3$ mS/cm $\sigma_{\text{Final}} = 106,7 \pm 1,5$ mS/cm
	pH	$\text{pH}_{\text{Inicial}} = 6,53$ $\text{pH}_{\text{Final}} = 10,63 \pm 0,06$
	Temperatura	$T_{\text{Inicial}} = 20$ °C $T_{\text{Final}} = 30$ °C
Precipitado	Massa de precipitado gerado (seco)	$232,2 \pm 33,4$ mg

Tabela 15: *Resultados da padronização da célula eletroquímica em laboratório utilizando a solução eletrolítica de referência (100 g.L⁻¹ NaCl; $6,5 \leq \text{pH}_{\text{Inicial}} \leq 7,5$). Autoria própria.*

5.2.3 CARACTERIZAÇÃO DO PRECIPITADO PROCESSO INDUSTRIAL VS. LABORATÓRIO

Com o objetivo realizar o comparativo do precipitado gerado em laboratório em relação ao precipitado gerado em processo industrial, ambos obtidos através da filtração da solução eletrolítica após o processo e pela aderência desse material na superfície da peça de trabalho, foram realizadas análises de Difração de Raios X (DRX, Figura 21) para avaliações de estrutura e cristalinidade, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliação morfológica desses materiais (Figura 22) e Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, Figura 23) para avaliação de composição química.

Os difratogramas de raio X mostraram picos característicos de presença de NaCl e também relacionados a possível presença de estruturas de oxihidróxidos de ferro nas formas de hematita [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$] e goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$], os quais puderam ser identificados tanto com o auxílio de cartas JCPDS⁸⁷ (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, banco de dados para identificação de compostos em amostras desconhecidas) quanto com o comparativo de outros trabalhos encontrados na literatura^{49, 88-91}. Em contrapartida, é possível observar que os difratogramas do precipitado gerado no eletrólito e adsorvido

sob a superfície da peça tanto no processo em laboratório quanto industrial se sobrepõem, mas não sendo possível confirmar se realmente possuem a mesma estrutura, visto que os picos dos possíveis oxihidróxidos presentes coincidem com os de NaCl, dificultando a conclusão sobre qual fase do ferro é predominante.

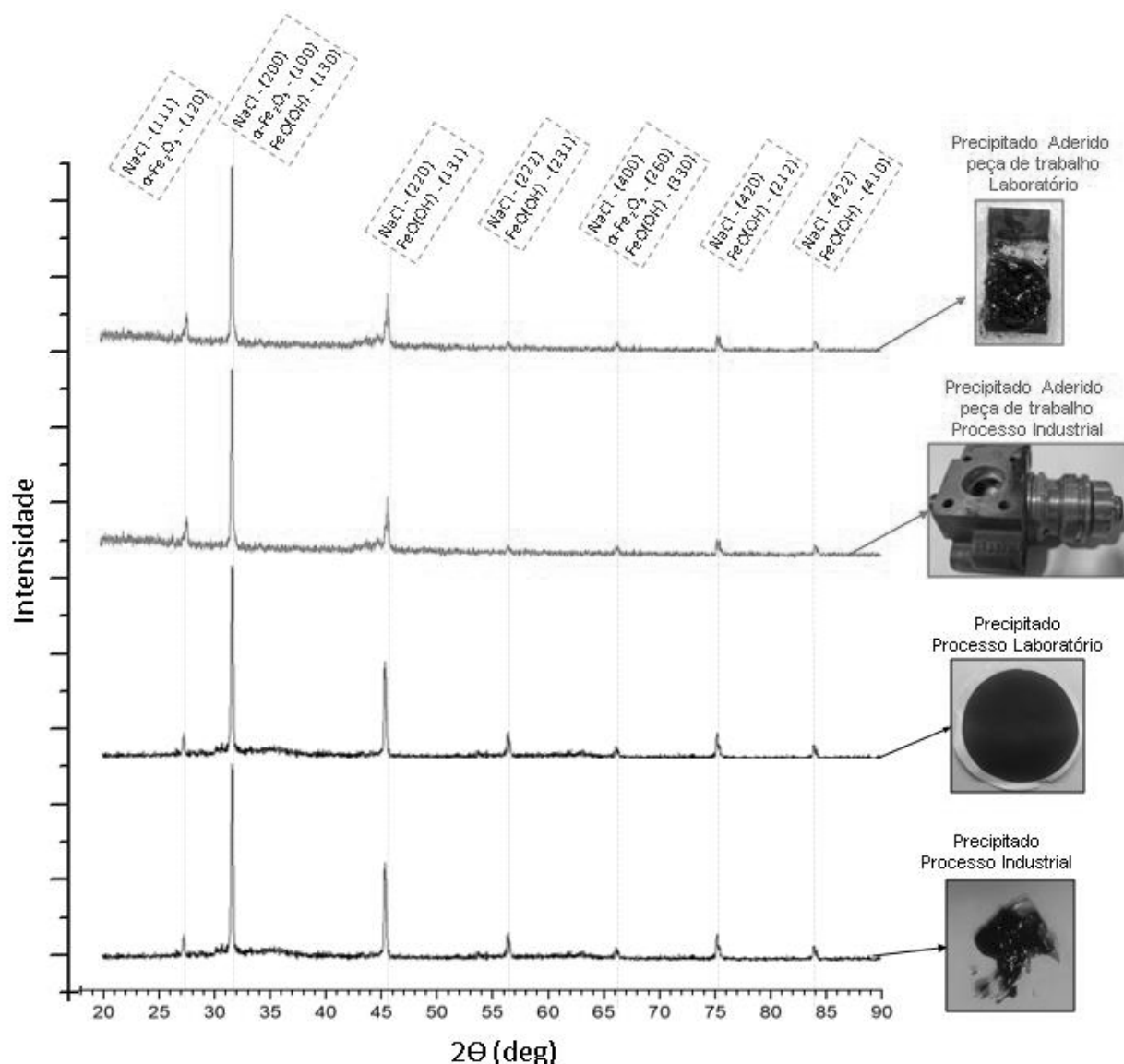


Figura 21: Difratoograma de Raios X do precipitado adsorvido na superfície da peça e precipitado gerado tanto em ambiente industrial quanto em laboratório. Autoria própria^{87 - 91}.

Nas imagens de MEV (Figura 22), o arranjo cristalino na forma cúbica é observado na amostra do reagente NaCl [Figura 22(a), 22(b), 22(c)]. Todavia esse comportamento não foi encontrado nas amostras dos precipitados obtidos tanto em ambiente industrial

[Figuras 22(d), 22(e), 22(f)] quanto em laboratório (Figuras 22(g), 22(h), 22(i)), ambos os casos utilizando a solução eletrolítica de referência ($100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$). Esses precipitados aparentam a presença de misturas de substâncias com estruturas cristalina (supõe-se: NaCl) e também estrutura amorfa [supõe-se: oxihidróxidos metálicos gerados no processo de dissolução anódica do aço SAE 4144M], todavia não é possível concluir diferenças significativas quando se compara as imagens do material obtido em ambiente industrial em relação ao material obtido em laboratório.

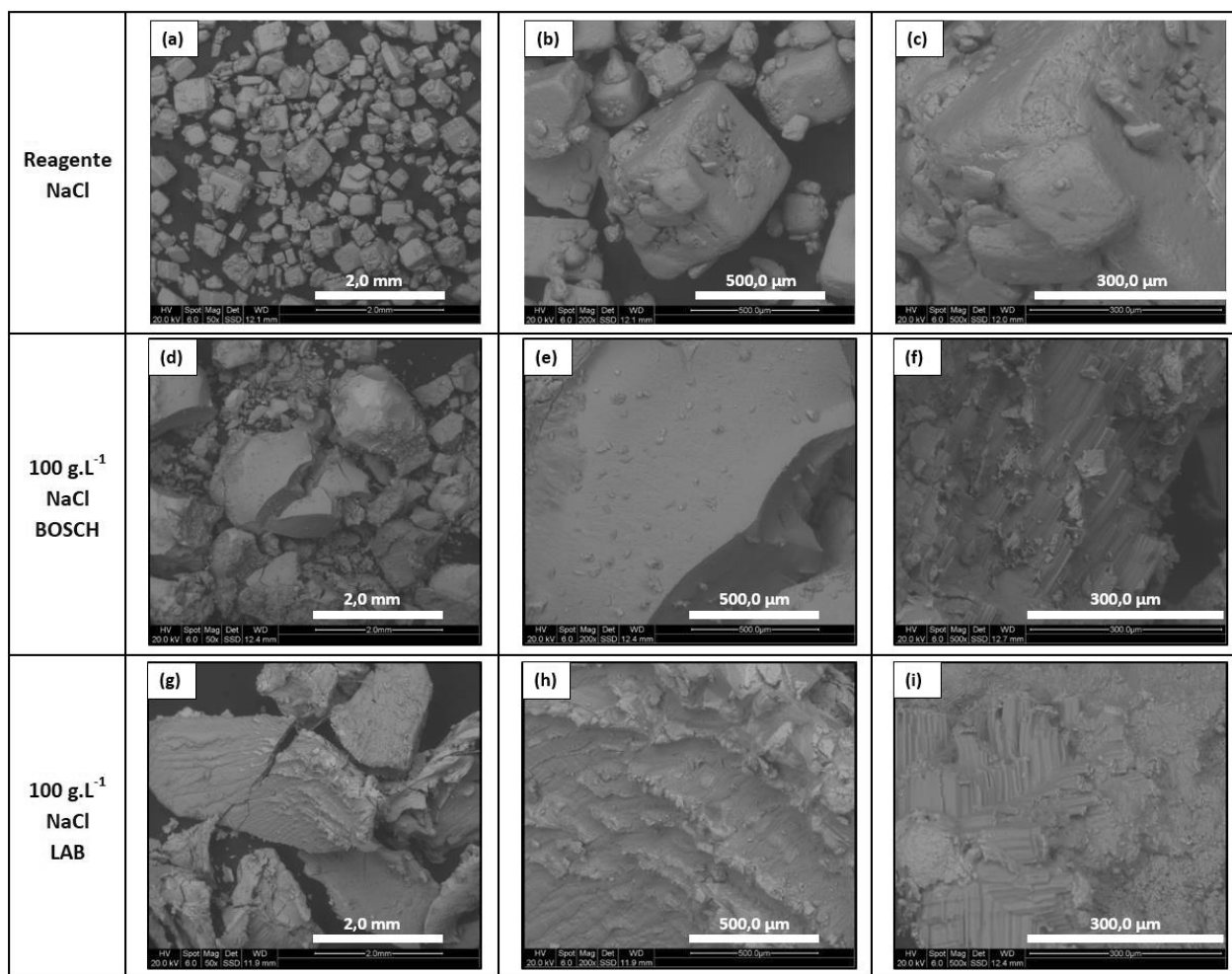


Figura 22: Imagens de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) do reagente NaCl (a, b, c) e precipitados gerados em ambiente industrial na Robert Bosch (d, e, f) e precipitado gerado em laboratório (g, h, i,) ambos utilizando solução eletrolítica de referência ($100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$). Autoria própria.

Os espectros de FTIR são apresentados na Figura 23 e ajudam a complementar os resultados obtidos no difratograma de raio X (Figura 21). As bandas 3416 cm^{-1} , 2357

cm^{-1} e 1638 cm^{-1} , comuns em todos os espectros apresentandos, referem-se respectivamente ao estiramento do OH^- da molécula de H_2O , presença de CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) e vibração da molécula da água ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$).⁹²⁻⁹⁹ Já a banda em 1116 cm^{-1} , presente apenas no espectro do reagente NaCl , refere-se a presença de cloreto (Cl^-) e/ou possível formação de clorato (ClO_4^-) através da presença de oxigênio atmosférico.¹⁰⁰ No espectro vermelho da Figura 23 (precipitado gerado em processo industrial), é evidente a formação das bandas nas regiões de 3164 cm^{-1} (referente grupo hidroxila), 891 cm^{-1} (referente grupo $\delta\text{-OH}$), 800 cm^{-1} (referente grupo $\gamma\text{-OH}$), 611 cm^{-1} (referente vibração simetria Fe-O) e 451 cm^{-1} (vibração assimetria Fe-O), fatos que indicam a presença de goethita [FeO(OH)] nesta amostra^{49, 95-98,101-103}. Entretanto, no precipitado gerado no laboratório (espectro azul da Figura 23), é observado bandas discretas em 898 cm^{-1} (referente grupo $\delta\text{-OH}$), 838 cm^{-1} (referente grupo $\gamma\text{-OH}$) e 451 cm^{-1} (vibração assimetria Fe-O), as quais, também podem estarem atreladas a formação de goethita, todavia nessa configuração, a larga banda mais marcante em aproximadamente 578 cm^{-1} atribuindo-se a presença de hematita [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$] nesse precipitado.^{49, 94-98, 100-108}

Segundo CORNELL e SCHWERTMANN⁴⁹, as formas goetita e hematita são as formas de oxihidróxido de ferro mais estáveis termodinamicamente em temperatura ambiente, em especial a goetita é geralmente a primeira fase de ferro a ser formada ou a fase final após muitas transformações. Desse modo, sugere-se que ocorre a transformação de fase de Hematita para Goethita no precipitado ao longo do tempo. O precipitado obtido em laboratório foi imediatamente submetido a análise de FTIR, enquanto que o precipitado retirado do ambiente industrial ficou pelo menos 1 mês na máquina de usinagem eletroquímica em ambiente fabril, justificando assim a diferença de fase obtida no comparativo dos espectros da Figura 23.

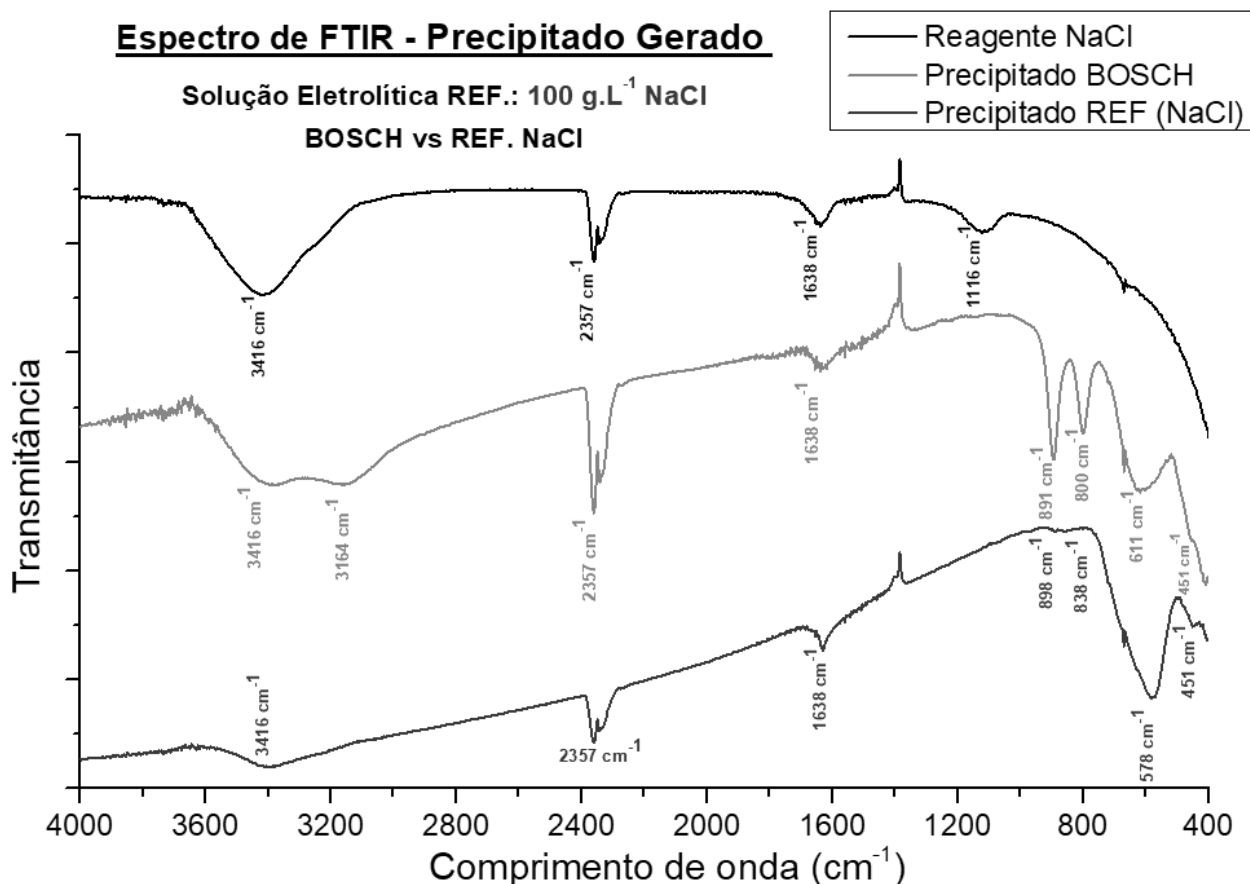


Figura 23: Espectro de FTIR (Infravermelho por Transformada de Fourier) do reagente NaCl (**curva preta**), precipitados gerados em ambiente industrial na Robert Bosch (**curva vermelha**) e precipitado gerado em laboratório (**curva azul**), ambos em solução eletrolítica de referência (100g.L⁻¹ NaCl). Autoria própria.⁹²⁻¹⁰⁸

Portanto, através da interpretação das análises de DRX, MEV e FTIR, pode-se concluir que foi possível mimetizar em laboratório características do precipitado muito semelhantes ao obtido em processo industrial, supõem-se a presença em ambos os casos, de oxihidróxidos de ferro na(s) forma(s) de hematita [α -Fe₂O₃] e/ou goethita [FeO(OH)] e a possível transformação de fase entre eles. Sendo assim, os parâmetros previamente definidos na célula eletroquímica padronizada em laboratório, utilizando a solução eletrolítica de referência (100g.L⁻¹ NaCl; 6,5 ≤ pH_{inicial} ≤ 7,5), se mostraram confiáveis e serão mantidos constantes nos demais experimentos, para avaliação de modificações na composição e/ou propriedades da solução eletrolítica visando redução da geração de resíduo sólido na dissolução anódica do aço SAE 4144M.

5.3 MODIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA VISANDO REDUÇÃO DA GERAÇÃO DE PRECIPITADO

No processo industrial de usinagem eletroquímica do aço SAE 4144M, são geradas grandes quantidades de precipitado ocasionando em custos e cuidados operacionais adicionais para a remoção desse resíduo do processo, conforme já mencionado na revisão bibliográfica. A modificação da composição da solução eletrolítica, através da adição de agentes complexantes e/ou redutores é principal estratégia utilizada na literatura para reduzir a geração desse resíduo sólido, descrita por Kim e Colaboradores⁶¹ e citada por Mohammad e Wang²⁵, entretanto a avaliação de parâmetros como taxa de remoção de material, qualidade superficial e o impacto nas propriedades físico-químicas da solução eletrolítica com a alteração da composição são fundamentais para a caracterizar a eficiência do processo de maneira global. Em todos os resultados mostrados a seguir, sempre será comparada a alteração da composição da solução eletrolítica com o eletrólito de referência ($100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$; $6,5 \leq \text{pH}_{\text{inicial}} \leq 7,5$), avaliando as vantagens e/ou desvantagens com a alteração de composição.

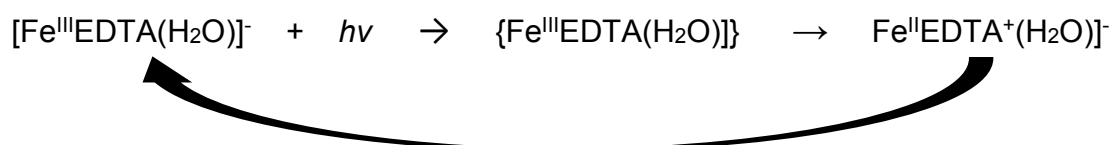
5.3.1 ADIÇÃO DE AGENTE COMPLEXANTE AO ELETRÓLITO

5.3.1.1 Determinação de Fe^{n+} via UV-Vis – Curva Analítica NaCl e EDTA

Para a quantificação dos íons metálicos que formaram quelatos estáveis com EDTA na solução eletrolítica após o processo, foi utilizada a técnica de espectroscopia de UV-Vis, através da construção de curvas analíticas da solução eletrolítica de $100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$ em presença EDTA com adição de íon Fe^{2+} ou Fe^{3+} (lembrando que Ferro representa de 95% a 97% da composição elementar do aço SAE 4144M). A Figura 24 mostra respectivamente os espectros UV-Vis e curvas analíticas para determinação de $[\text{Fe}^{n+}]$ na solução eletrolítica de NaCl com EDTA sob adição de solução de Fe^{2+} (utilizando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e Fe^{3+} (utilizando $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Em ambos os espectros, pôde-se observar que a absorção máxima dos íons Fe^{2+} (Figura 24a) e Fe^{3+} (Figura 24b) ocorreu no comprimento de onda $\lambda = 474 \text{ nm}$, região muito próxima da encontrada na literatura ($\lambda = 480 \text{ nm}$) para a presença do quelato

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ou $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}(\text{H}_2\text{O})]^-$ em solução aquosa.^{62, 64, 67} O aumento do sinal de absorbância em relação ao aumento da concentração de $[\text{Fe}^{n+}]$ na amostra (mais evidente no sistema de Fe^{3+} quando comparado ao sistema com Fe^{2+}) pode ser justificada pela transição eletrônica tipo ligante (EDTA) / metal (Fe^{n+}) que ocorre quando o íon metálico é fotoreduzido através da absorção de luz ($h\nu$) incidida na amostra de eletrólito, conforme exemplo descrito abaixo.⁶⁶



As curvas analíticas construídas em $\lambda = 474 \text{ nm}$ obtiveram excelente ajuste dos pontos experimentais, justificando assim a boa correlação tanto do sistema com íons Fe^{2+} , apresentando $R^2 = 0,9569$ (Figura 24c), quanto do sistema com íons Fe^{3+} apresentando $R^2 = 0,9962$ (Figura 24d). O acréscimo significativo dos valores de absorbâncias em regiões inferiores a 450 nm ($\lambda < 450 \text{ nm}$) não provocou interferência na quantificação de ferro complexado em solução ($\lambda = 474 \text{ nm}$) em todos os experimentos que utilizaram as respectivas curvas analíticas, tal comportamento pode estar atrelado a possíveis íons livres de Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} não complexados no meio e absorvidos no UV-Vis, visto que quanto maior a concentração de Fe^{n+} no meio, mais significativo foi o acréscimo nos valores de absorbância inferiores a 450 nm .⁶⁶

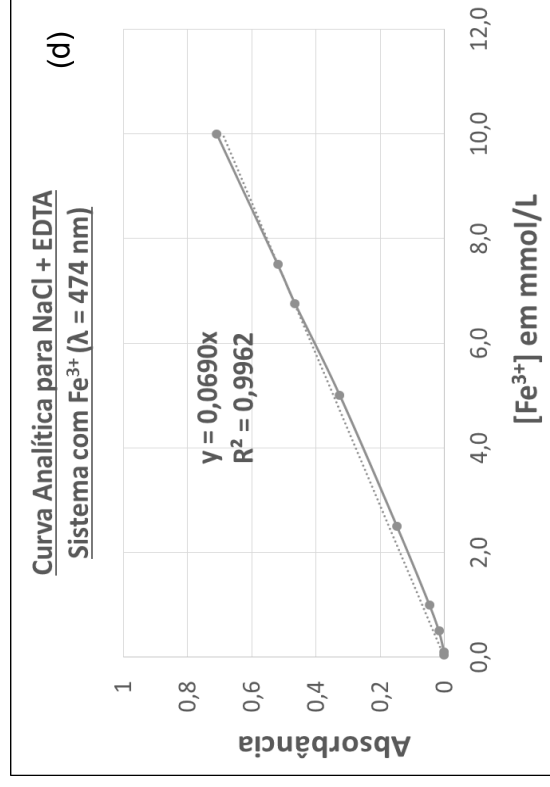
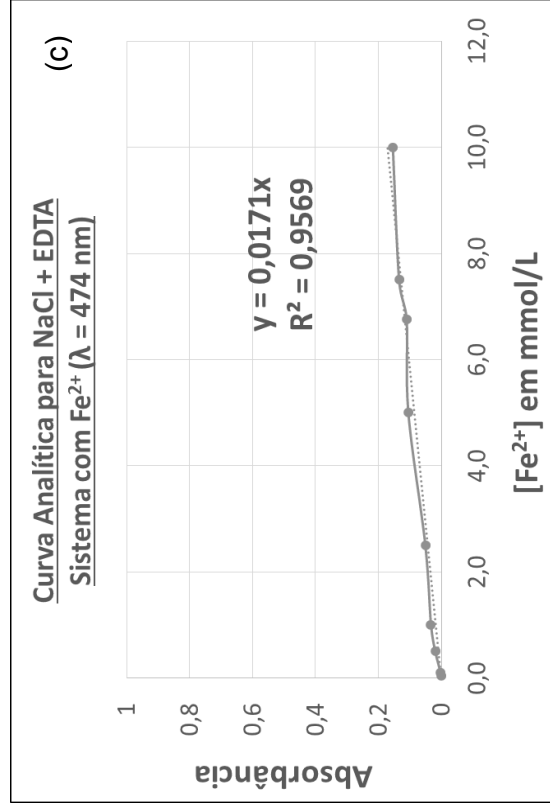
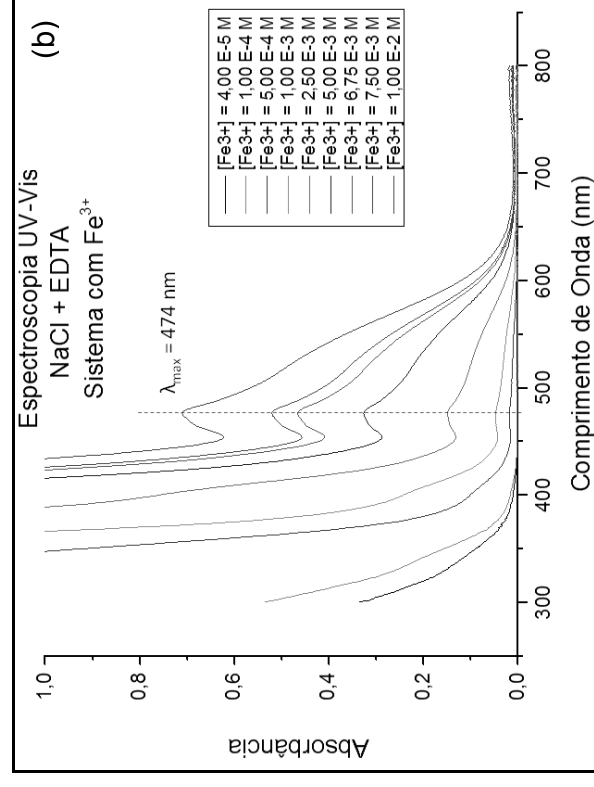
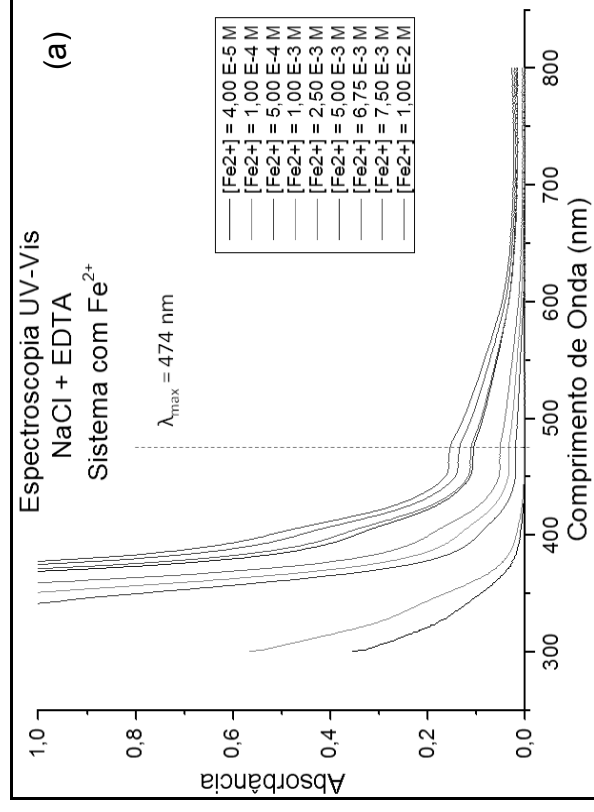


Figura 24: Espectros UV-Vis e curvas analíticas em $\lambda = 474 \text{ nm}$ para solução aquosa NaCl + EDTA em relação a Fe^{2+} [(a) e (c)] e Fe^{3+} [(b) e (d)]. Autoria própria.

Entretanto, na solução eletrolítica real após o processo de usinagem eletroquímica não é possível garantir qual o estado de valência desse cátion metálico dissolvido (Fe^{2+} e/ou Fe^{3+}). Consequentemente faz-se necessário adotar critério ou estratégia para definir qual curva analítica utilizar na quantificação da concentração do quelato formado em solução. Frente a este cenário e de modo a padronizar as medições, foram adicionados 0,5 mL H_2O_2 a cada 30mL de solução eletrolítica após o processo de dissolução anódica do aço SAE 4144M para a realização da medição em UV-Vis, afim de promover a oxidação de todos os possíveis cátions divalentes de ferro presente em solução e utilizar sempre a curva analítica construída para a espécie trivalente (Fe^{3+}). Após a adição de H_2O_2 , amostras foram novamente centrifugadas, de modo a evitar sólidos suspensos em solução para medição em UV-Vis [Figura 24(b) e 24(d) consideram essa situação]. Desde modo, a equação descrita abaixo pôde ser utilizada para determinação de $[\text{Fe}^{n+}]$ em solução dos eletrólitos recuperados após processo de usinagem eletroquímica em laboratório, realizando as medições das amostras desconhecidas sempre em $\lambda = 474 \text{ nm}$ e respeitando o intervalo de absorbância $0,0 \leq \text{Abs} \leq 0,70$ para que a quantificação da concentração do íon em solução via curva de calibração seja válida.

$$[\text{Fe}^{n+}] \text{ em } \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{\text{Abs}}{69}$$

$$[\text{Fe}^{n+}] \text{ em } \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{\text{Abs}}{69} \times \frac{55,845 \text{ g Fe}}{\text{mol Fe}} \times \frac{1000 \text{ mg Fe}}{1 \text{ g Fe}}$$

5.3.1.2 Influência da concentração de agente complexante no desempenho do eletrólito em presença de NaCl

Todos os resultados referentes ao desempenho do processo utilizando solução eletrolítica em presença de agente complexante (adição EDTA tetrassódico em proporções de 5 g.L^{-1} , 15 g.L^{-1} , 25 g.L^{-1} e 35 g.L^{-1} em solução eletrolítica com 100 g.L^{-1} de NaCl)⁶¹ estão compilados detalhadamente no apêndice B.1, onde a estratégia aqui foi avaliar a influência da concentração de agente complexante em relação a solução eletrolítica de referência (100 g.L^{-1} NaCl; $6,5 \leq \text{pH}_{\text{inicial}} \leq 7,5$).

Para todas as configurações testadas, não foram observadas diferenças significativas tanto nas taxas de remoção de material reais obtidas^{17,45-47}, todas apresentando equivalência estatística (sobreposição de valores de desvio padrão) na faixa de 2,63 a 2,90 mm³.min⁻¹ [Figura (a) apêndice B.1], quanto a qualidade superficial da peça de trabalho na região de desbaste após o processo, caracterizadas pela medição de rugosidade R_a e R_z ^{1,3} [Figura (b) apêndice B.1]. Além disso, as diferenças de condutividade da solução eletrolítica em ausência e presença de EDTA tetrassódico não tiveram impacto negativo nos demais parâmetros avaliados [Figura (f) apêndice B.1].

Em relação ao pH, apenas a dissolução do EDTA tetrassódico na solução eletrolítica previamente à dissolução anódica do aço, atinge-se o pK_a ótimo (10,26) para atuação como agente complexante, constatado independentemente da concentração de EDTA adicionada pelo aumento de pH 6,5 (solução de referência) para aproximadamente pH 10,3 (solução em presença de EDTA). Adicionalmente, o aumento do pH da solução eletrolítica após o processo também é observado em todos os casos, evidenciando a ocorrência da reação de redução da molécula da água gerando hidroxila no sistema: $2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-(aq)$ [Figura 25 e/ou Figura (e) do apêndice B.1] e contribuindo para a formação de precipitados na forma de oxihidróxidos metálicos.^{62, 65, 66, 68}

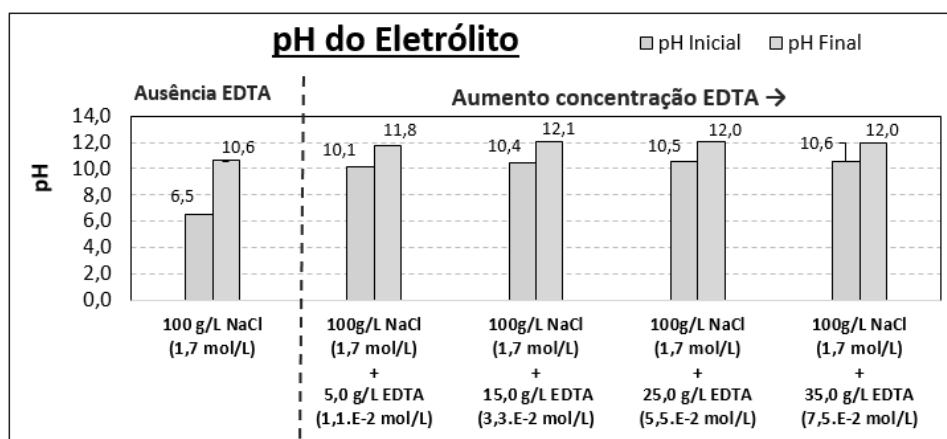


Figura 25: Variação do pH sob a influência da concentração de EDTA na solução eletrolítica. Autoria Própria.

Na solução eletrolítica quando em presença de $EDTA^{4-}$, é observada redução significativa de aproximadamente 30% na quantidade de precipitado gerado no processo [Figura 26(a) ou Figura (c) do apêndice B.1], através da complexação dos íons metálicos

removidos da peça de trabalho pelo EDTA⁴⁻ formando quelatos estáveis na solução eletrolítica. A formação desses quelatos é comprovada através do aumento da quantidade de ferro presente no eletrólito após o processo em relação a solução eletrolítica de referência, através da análise via UV-Vis [Figura 26(b) e/ou Figura (d) do apêndice B.1].^{62, 64, 66, 67}

O cálculo do balanço de massa teórico e estimado para Ferro (95% a 97% da composição elementar do aço SAE 4144M) é detalhado no apêndice A.2, sendo possível verificar de maneira simplificada que a quantidade de Ferro removido da peça de trabalho ($m_{Fe})_{peça}$ é igual a quantidade de ferro no precipitado ($m_{Fe})_{ppt}$ somada com a quantidade de ferro complexado em solução eletrolítica ($m_{Fe})_{solução}$. Lembrando que o conceito aqui descrito para Ferro à critério de simplificação, também é válido para os demais metais da liga do aço SAE 4144 M, os quais, também são dissolvidos anodicamente no processo de usinagem eletroquímica (Manganês, Cromo, Níquel, Molibdênio e Cobre).²³

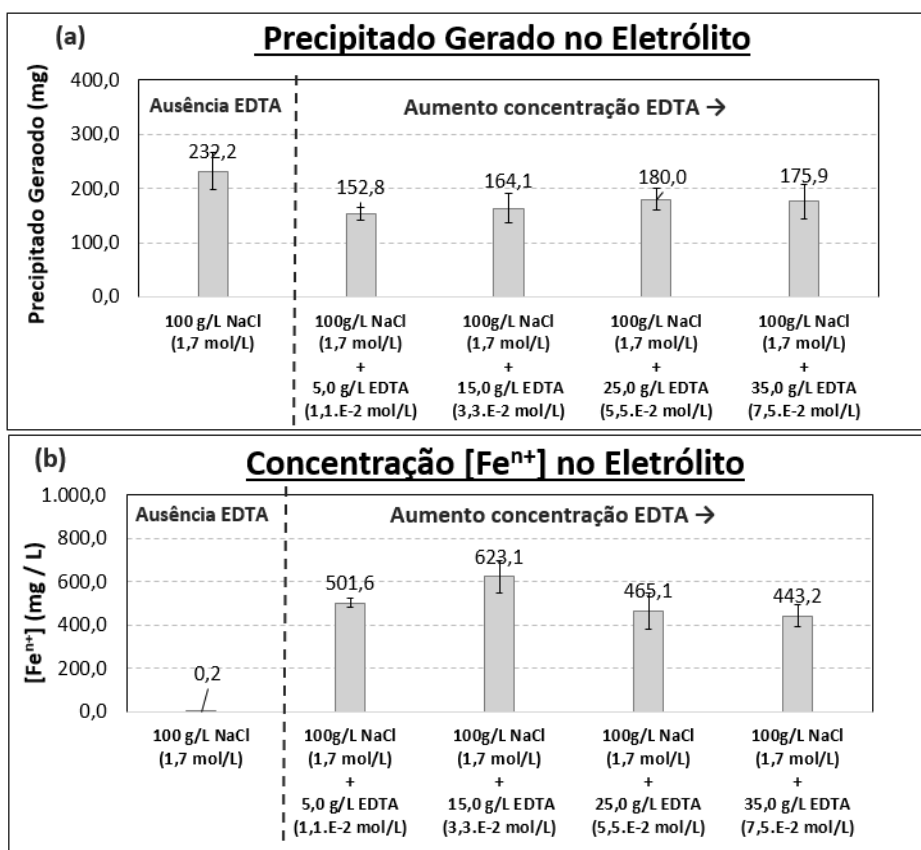


Figura 26: Avaliação da quantidade de precipitado gerado (a) e concentração de $[Fe^{n+}]$ após o processo (b), sob a influência da concentração de EDTA na solução eletrolítica. Autoria Própria.

5.3.1.3 Influência da concentração de NaCl no desempenho do eletrólito em presença de agente complexante

O desempenho da solução eletrolítica quando reduzida a concentração de NaCl nas mesmas proporções de EDTA investigadas no item anterior (5.3.1.2) mostrou queda na taxa de remoção de material real do processo [Figura 27(a) ou Figura (a) do apêndice B.2], provavelmente causada pela redução de íons Cl^- dissolvidos em solução, pois os valores de condutividade obtidos, apesar de inferiores em relação à solução eletrolítica de referência, estão na mesma ordem de magnitude do experimento anterior (item 5.3.1.2, Figura (f) do apêndice B1), no qual não foi constatado diferença significativa neste parâmetro. Sendo assim, queda na taxa de remoção de material se mostrou proporcional à redução da concentração de Cl^- nas soluções eletrolíticas [Figura 27(b) ou Figura (f) do apêndice B.2]. Consequentemente, tais fatores também promoveram a queda na quantidade de precipitado gerado [Figura 27(c) ou Figura (c) do apêndice B.2], devido a menor quantidade de material removido da peça de trabalho.

Entretanto aspectos relacionados a concentração de Fe^{n+} na solução eletrolítica após o processo [Figura (d) do apêndice B.2] não sofreram mudanças significativas quando comparado à investigação anterior (item 5.3.1.2), visto que as concentrações de EDTA tetrassódico na composição do eletrólito e pH do meio eletrolítico não foram alteradas [Figura (e) do apêndice B.2]. A rugosidade final da peça de trabalho [Figura (b) do apêndice B.2] também não sofreu alterações significativas quando comparado aos resultados obtidos e discussões realizadas no item anterior (5.3.1.2).

Apesar de uma menor geração de precipitado no processo de usinagem eletroquímica, a redução da concentração de NaCl mostrou-se prejudicial neste sistema, principalmente devido a queda significativa na taxa de remoção de material, uma vez que este parâmetro impacta diretamente no tempo de ciclo e consequentemente na produtividade deste processo de manufatura em ambiente industrial, por exemplo, comparando a taxa de remoção de material da solução eletrolítica de referência ($2,88 \pm 0,37 \text{ mm}^3.\text{min}^{-1}$) com a taxa da solução $65,0 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl} + 35 \text{ g.L}^{-1}$ ($2,20 \pm 0,30 \text{ mm}^3.\text{min}^{-1}$) estima-se um aumento de ciclo por peça produzida em ambiente industrial em aproximadamente 23,6%.

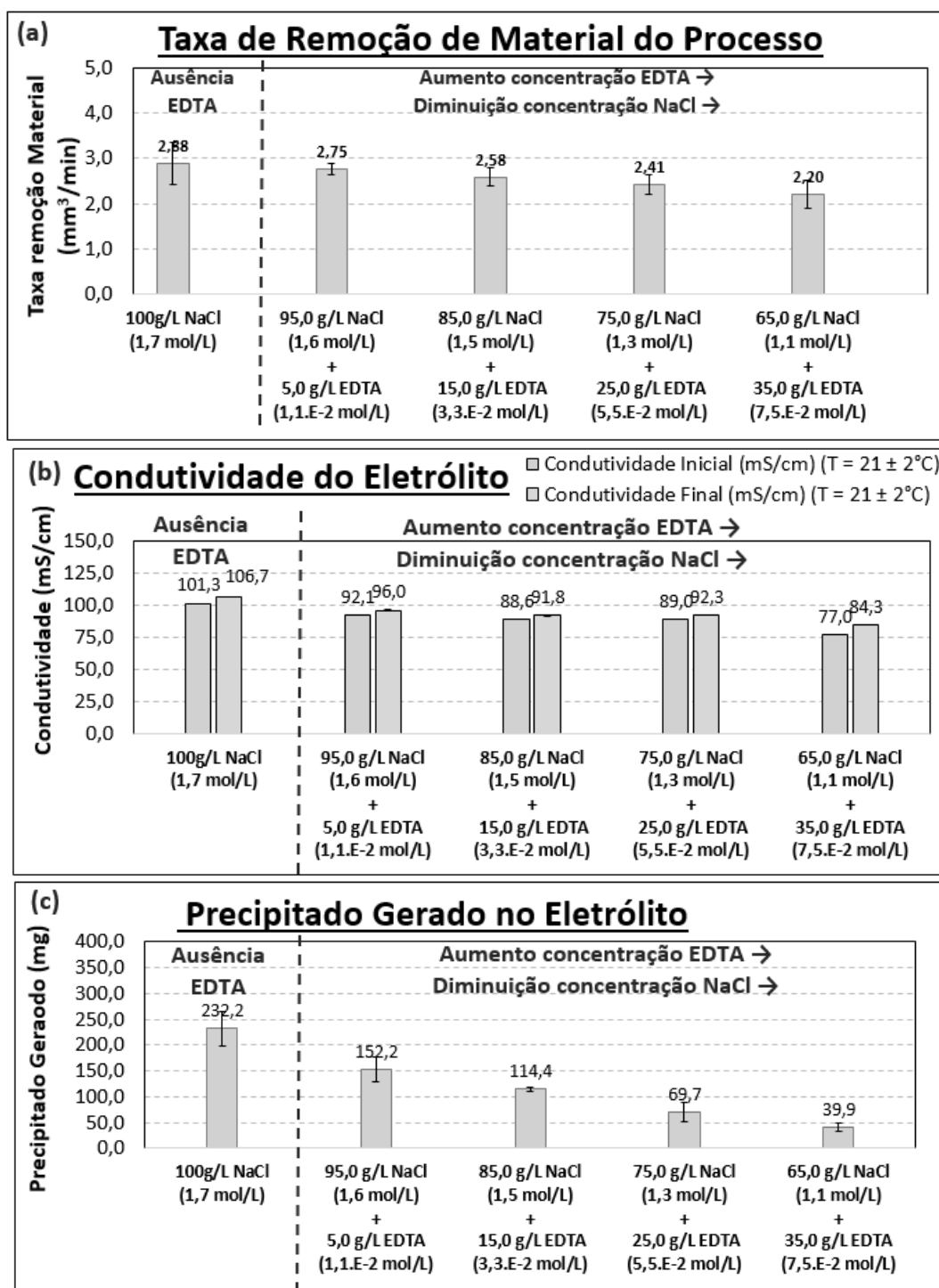


Figura 27: Influência da redução da concentração de NaCl em presença de agente complexante. (a) taxa de remoção de material; (b) condutividade do eletrólito; (c) precipitado gerado no eletrólito. Autoria própria.

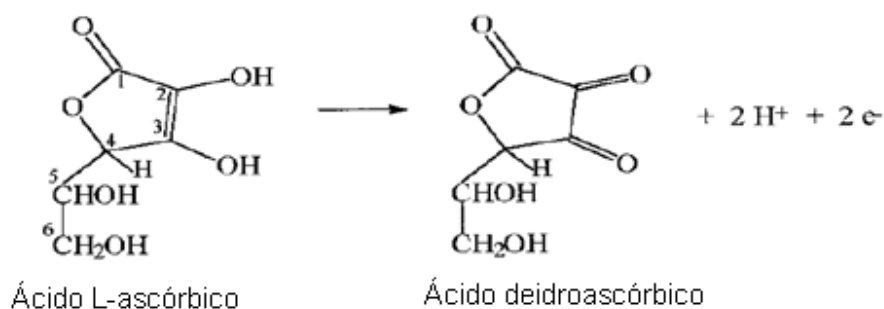
5.3.1.4 Definição da configuração “ótima” do eletrólito em presença de NaCl e agente complexante

Baseado nos resultados e discussões dos experimentos realizados em solução eletrolítica de NaCl em presença de EDTA, a configuração ótima obtida foi de 100g.L^{-1} NaCl + 15g.L^{-1} EDTA ($\text{pH} \approx 10,0$), pois obteve-se similar taxa de remoção de material, redução de aproximadamente 30% de precipitado gerado através da complexação dos íons metálicos dissolvidos anodicamente e isenção de impactos negativos nos demais parâmetros avaliados (rugosidade final da peça de trabalho, condutividade e pH da solução eletrolítica) quando comparada a solução eletrolítica de referência (100g.L^{-1} NaCl; $6,5 \leq \text{pH}_{\text{inicial}} \leq 7,5$).

5.3.2 ADIÇÃO DE AGENTE REDUTOR AO ELETRÓLITO

A adição de ácido (L) ascórbico à composição da solução eletrolítica tem por objetivo reduzir a valência dos íons metálicos dissolvidos anódicamente a partir do aço SAE 4144M, a Figura 28 mostra o exemplo dessa redução para Fe^{3+} a Fe^{2+} através da oxidação do ácido (L) ascórbico para ácido (L) deidroascórbico. A menor valência dos íons metálicos provocam maior solubilidade dos mesmos em solução eletrolítica, pois do ponto de vista microscópico o K_{ps} de Fe^{2+} na forma $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a $25^\circ\text{C} = 8,0 \cdot 10^{-16}$ enquanto que Fe^{3+} apresenta K_{ps} $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $25^\circ\text{C} = 4,0 \cdot 10^{-38}$, sendo o segundo drasticamente menor (ordem de magnitude de 10^{16}).^{51, 53} Além disso do ponto de vista macroscópico, outro importante fator que permite maior solubilidade do íon Fe^{2+} em solução quando comparado a Fe^{3+} são as variações em relação ao pH no meio, onde Fe^{3+} inicia seu processo de precipitação em $\text{pH} > 2,5$ enquanto que para Fe^{2+} esse processo começa em aproximadamente $\text{pH} > 6,0$ (baseado no diagrama termodinâmico de Pourbaix, Figura 7).⁵³ Fatores estes que mostram um potencial para a redução da geração de precipitado sob solução eletrolítica em presença de agente redutor na usinagem eletroquímica presente na multinacional.

Ácido (L) Ascórbico (Oxidação):



Íon Metálico (Redução):



Reação Global:

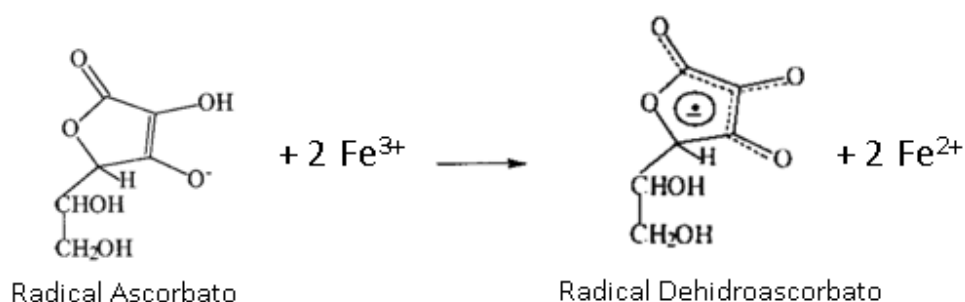


Figura 28: *Proposta de comportamento redox entre ácido (L) ascórbico e íons Fe^{n+} na solução eletrolítica*

5.3.2.1 Determinação de Fe^{n+} via UV-Vis – Curva Analítica NaCl e Ácido (L) Ascórbico

Para a quantificação dos íons metálicos na solução eletrolítica, foi utilizada a técnica de espectroscopia de UV-Vis, através da construção de curvas analíticas da solução eletrolítica de 100 g.L^{-1} NaCl em presença ácido (L) ascórbico com adição de íon Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} (pois Ferro representa de 95% a 97% da composição elementar do aço SAE 4144M²³). A Figura 29 mostra respectivamente os espectros UV-Vis e curvas

analíticas para determinação de $[\text{Fe}^{n+}]$ na solução eletrolítica de NaCl com ácido (L) ascórbico sob adição de solução de Fe^{2+} (utilizando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e Fe^{3+} (utilizando $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em meio ácido.

Em ambos os espectros, pôde-se observar que a absorção máxima dos íons Fe^{2+} [Figura 29(a)] e Fe^{3+} [Figura 29(b)] ocorreram no comprimento de onda $\lambda = 350 \text{ nm}$. Esta região também é encontrada na literatura para a determinação de ácido (L) ascórbico através de sua oxidação para ácido deidroascórbico em solução aquosa, o aumento gradual da absorbância mostrou-se proporcional ao aumento da concentração de íons Fe^{n+} na solução, confirmando a participação desse metal na reação, permitindo assim a determinação de sua respectiva concentração em solução.¹¹¹ Além disso, as curvas analíticas construídas em $\lambda = 350 \text{ nm}$ obtiveram excelentes ajustes dos pontos experimentais, justificando assim ótima correlação tanto do sistema com íons Fe^{2+} , apresentando $R^2 = 0,9887$ [Figura 29(c)], quanto do sistema com íons Fe^{3+} apresentando $R^2 = 0,9969$ [Figura 29(d)].

Ambos os espectros UV-Vis apresentados [Figuras 29 (a) e (b)], possuem similar comportamento, entretanto com o objetivo de confirmar se ocorre neste sistema a reação de redução dos íons metálicos de ferro adicionados, de Fe^{3+} para Fe^{2+} [$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$], foram construídos os espectros em situação de excesso de $[\text{Fe}^{n+}]$ apenas em concentração superior a $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, apresentados na Figura 30. No sistema com adição de Fe^{2+} [Figura 30(a)] o comportamento é similar ao previamente evidenciado em situação de ácido(L) ascórbico em excesso para todas as concentrações [Figura 29 (a)]. Todavia para o sistema com adição de Fe^{3+} [Figura 30(b)], assim que Ferro fica em excesso na reação, é evidenciado alteração significativa no perfil do espectro UV-Vis, mostrando a incapacidade do ácido (L) ascórbico de reduzi-lo para Fe^{2+} . Portanto, com esse resultado, pôde-se comprovar a redução da valência dos íons metálicos em solução através da oxidação do ácido (L) ascórbico à ácido deidroascórbico, bem como confirmar que esse processo se dá em proporções equimolares aos íons metálicos presentes.

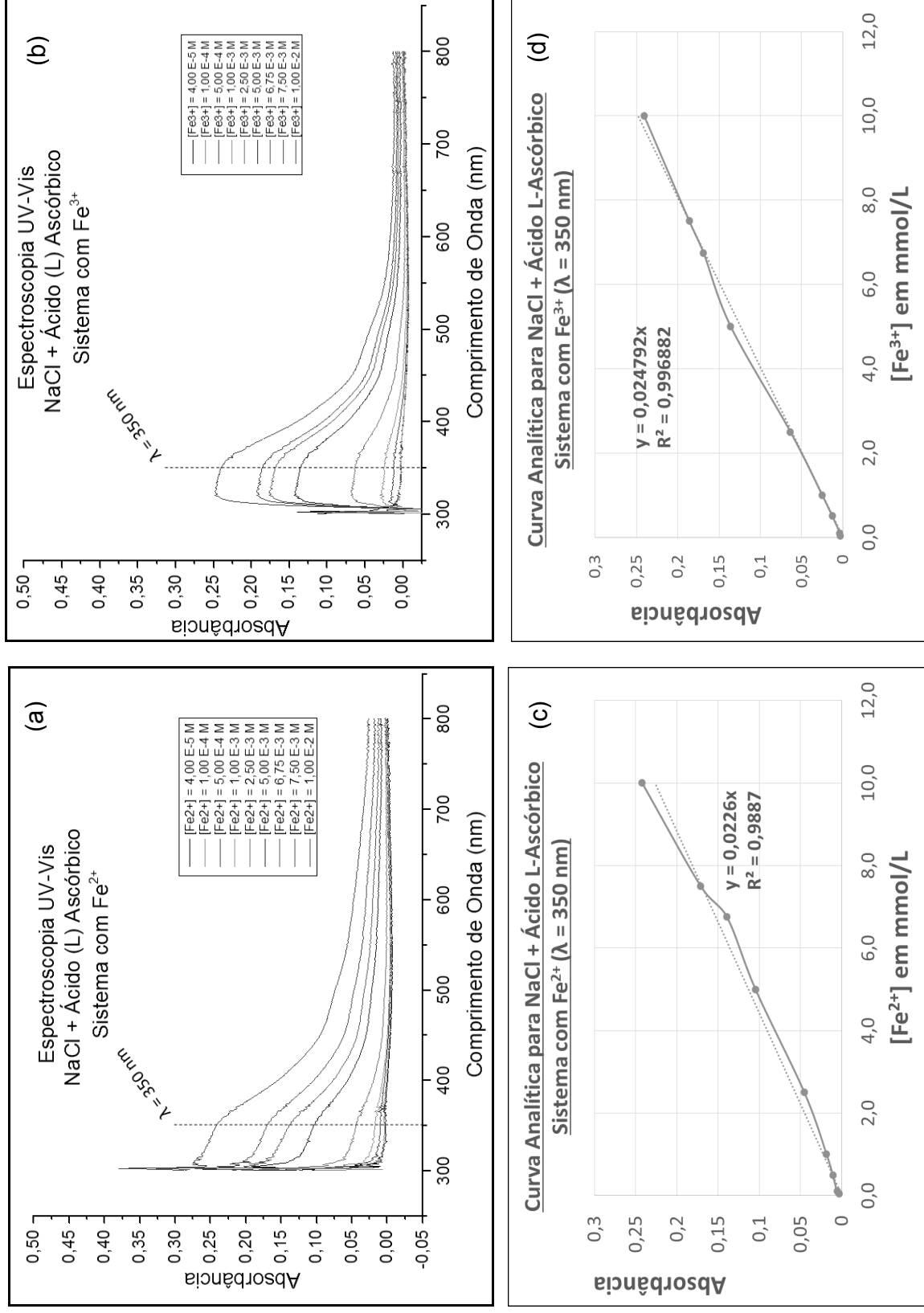


Figura 29: Espectros UV-Vis e curvas analíticas em $\lambda = 350 \text{ nm}$ para solução aquosa NaCl + Ácido (L) Ascórbico em relação a Fe^{2+} [(a) e (c)] e Fe^{3+} [(b) e (d)], em meio ácido. Autoria própria

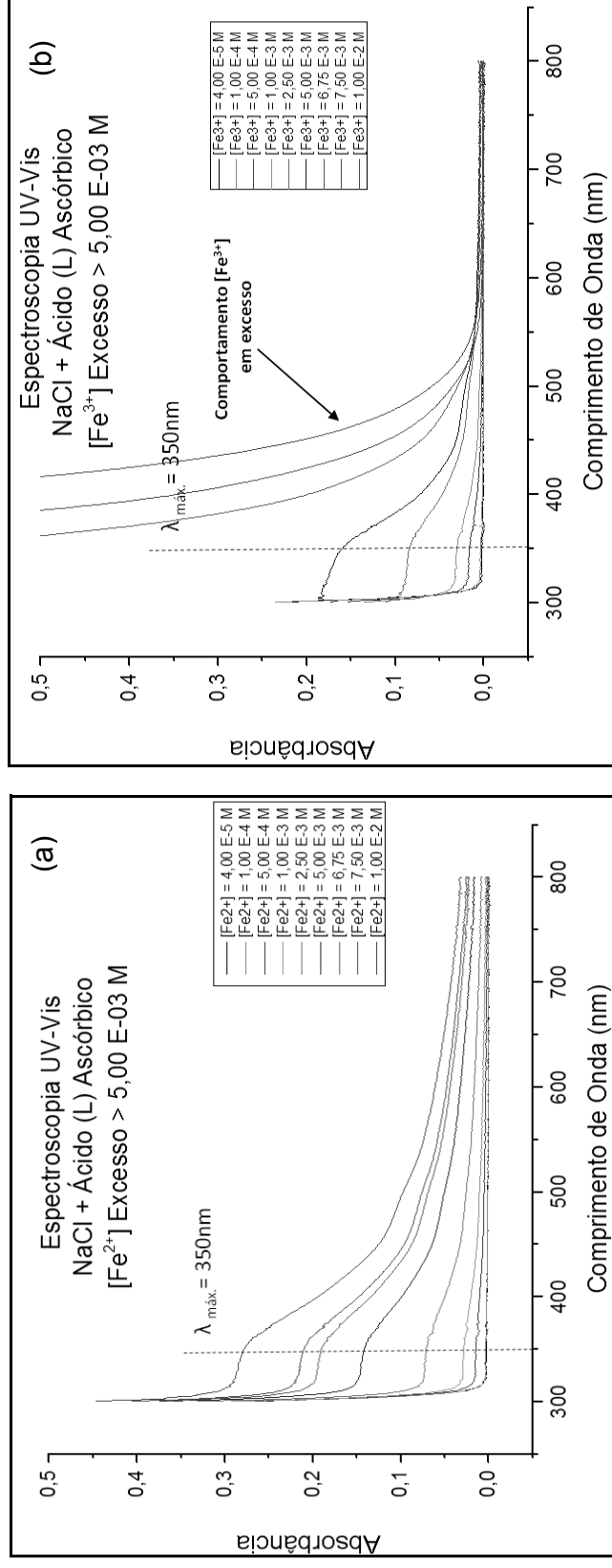


Figura 30: Espectros UV-Vis considerando concentração de Fe²⁺ (a) e Fe³⁺ (b) em excesso em relação a ácido L-ascórbico em meio ácido. Autoria própria.

Desde modo, a equação descrita abaixo [proveniente da curva analítica para Fe²⁺, Figura 29 (c)] pôde ser utilizada para determinação de [Feⁿ⁺] em solução eletrolítica após processo de usinagem eletroquímica em presença desse agente redutor em pH < 5,3 (coloração da solução levemente esverdeada), realizando as medições das amostras desconhecidas sempre em $\lambda = 350\text{ nm}$ e respeitando o intervalo de absorbância $0,0 \leq \text{Abs} \leq 0,25$ para que a quantificação da concentração do íon em solução via curva de calibração seja válida.

$$[\text{Fe}^{n+}] \text{ em } \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{\text{Abs}}{22,6} \times \frac{55,845 \text{ g Fe}}{\text{mol Fe}} \times \frac{1000 \text{ mg Fe}}{1 \text{ g Fe}}$$

$$[\text{Fe}^{n+}] \text{ em } \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{\text{Abs}}{22,6}$$

Em valores de pH > 5,3 há a formação do complexo ferro/ascorbato (solução de coloração violeta com absorção próxima a $\lambda = 525$ nm baseado em outros trabalhos na literatura)^{77, 78} e também a possível abertura do anel por hidrólise e formação do ácido 2,3 diceto-L-gulônico, conforme previamente descrito nos estudos de Dryhurst e colaboradores⁷⁶ adicionalmente a Plug e colaboradores⁷⁹ (o que pode justificar o sinal de máximo de absorbância para Fe^{2+} próximo a $\lambda = 650$ nm). A Figura 31 apresenta os espectros UV-Vis e respectivas curvas analíticas para determinação de $[Fe^{n+}]$ na solução eletrolítica de NaCl com ácido (L) ascórbico em meio alcalino, sob adição de solução de Fe^{2+} (utilizando $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) e Fe^{3+} (utilizando $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) em meio ácido.

Plug e colaboradores⁷⁹ reforçam a instabilidade da formação do complexo ferro ascorbato em solução aquosa, pois fatores como presença de oxigênio no meio, bem como a exposição de luz interferem na estabilidade do composto formado, descrevendo que a constante de estabilidade desse complexo $K_{Fe(HL)}$ é aproximadamente $20 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ em condições de isenção de outros ligantes competidores no meio⁷⁹. Além disso, é descrito que independentemente do pH, o comportamento de redução da valência dos íons metálicos em solução através da oxidação do ácido (L) ascórbico à ácido deidroascórbico é mantido também nesta faixa de pH.⁷⁸⁻⁸⁰

Desde modo, a equação descrita abaixo [proveniente da curva analítica para Fe^{2+} , Figura 31 (c)] pode ser utilizada para determinação de $[Fe^{n+}]$ em solução eletrolítica após processo de usinagem eletroquímica em presença desse agente redutor em pH > 5,3 (coloração da solução violeta), realizando as medições das amostras desconhecidas sempre em $\lambda = 525$ nm e respeitando o intervalo de absorbância $0,0 \leq Abs \leq 1,0$ para que a quantificação da concentração do íon em solução via curva de calibração seja válida.

$$[Fe^{n+}] \text{ em } \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{Abs}{165,9}$$

$$[Fe^{n+}] \text{ em } \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{Abs}{165,9} \times \frac{55,845 \text{ g Fe}}{\text{mol Fe}} \times \frac{1000 \text{ mg Fe}}{1 \text{ g Fe}}$$

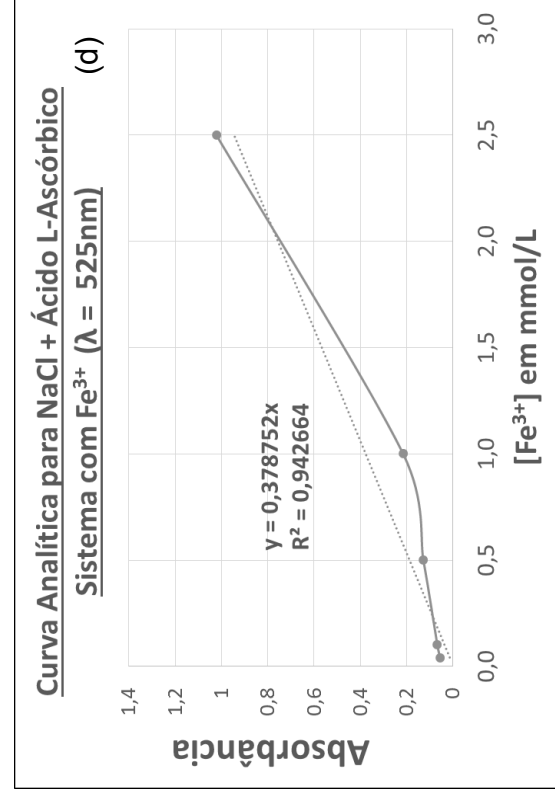
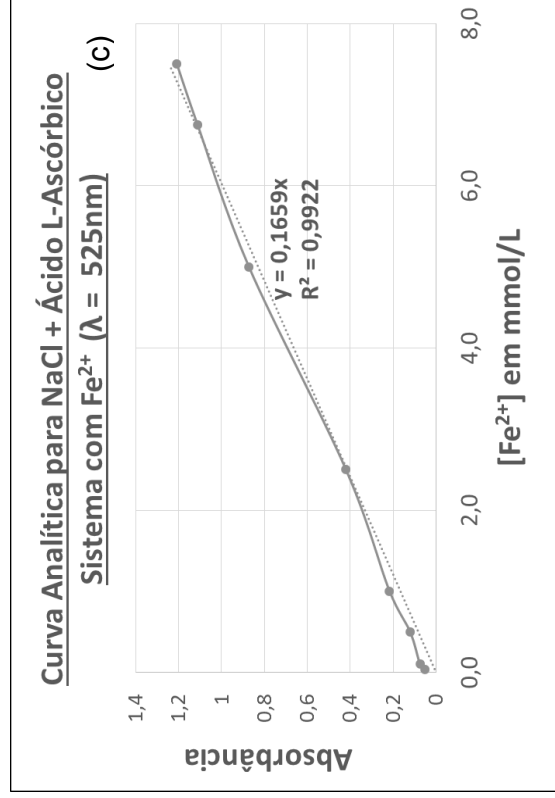
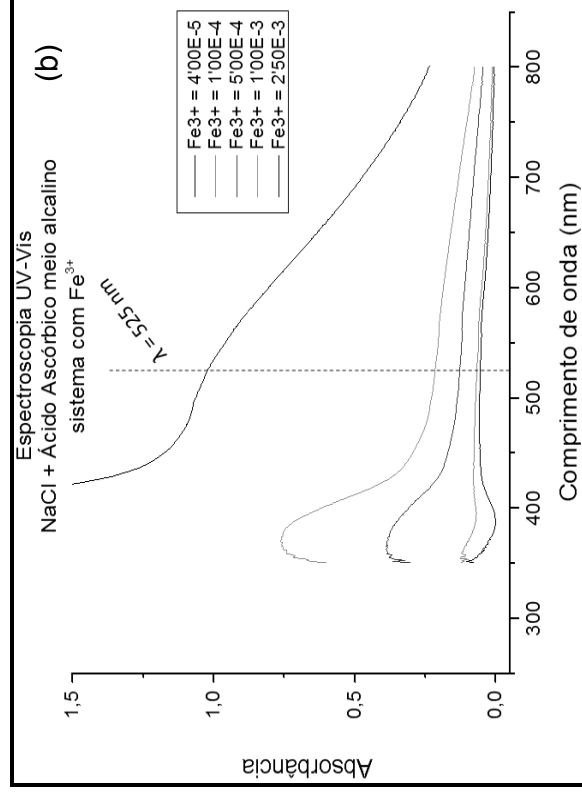
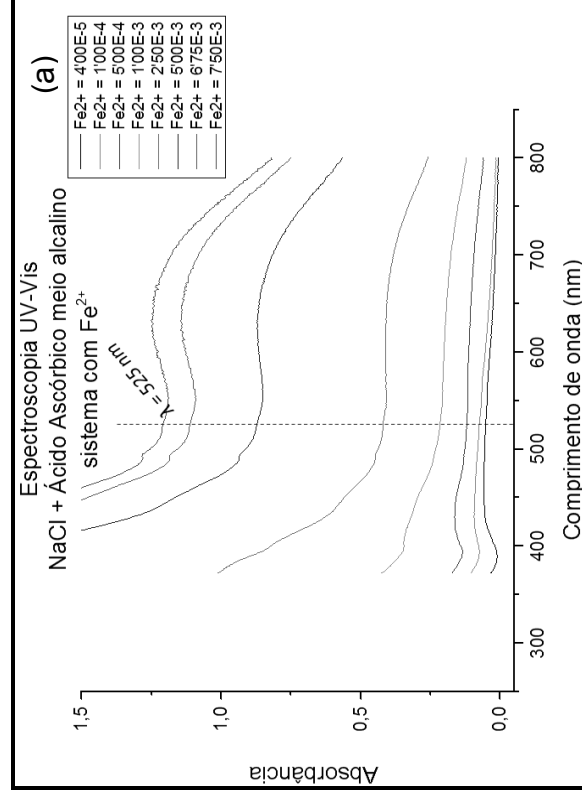


Figura 31: Espectros UV-Vis e curvas analíticas em $\lambda = 525 \text{ nm}$ para solução aquosa NaCl + Ácido (L) Ascórbico em relação a Fe^{2+} [(a) e (c)] e Fe^{3+} [(b) e (d)], em meio alcalino. Autoria própria

5.3.2.2 Influência da concentração de agente redutor no desempenho do eletrólito em presença de NaCl

Todos os resultados referentes ao desempenho do processo utilizando solução eletrolítica em presença de agente redutor (adição de ácido (L) ascórbico em proporções de 10 g.L⁻¹, 20 g.L⁻¹ e 30 g.L⁻¹ com 100 g.L⁻¹ de NaCl)⁶¹ estão compilados detalhadamente no apêndice B.3, onde a estratégia aqui foi avaliar a influência da concentração de agente redutor em relação a solução eletrolítica de referência (100g.L⁻¹ NaCl; 6,5 ≤ pH_{inicial} ≤ 7,5).

Para todas as configurações testadas, não foram observadas diferenças significativas tanto nas taxas de remoção de material reais obtidas no processo, todas apresentando equivalência estatística (sobreposição de valores de desvio padrão) na faixa de 2,72 a 2,93 mm³.min⁻¹ [Figura (a) apêndice B.3], quanto a qualidade superficial da peça de trabalho na região de desbaste após o processo, caracterizadas pela medição de rugosidade R_a e R_z [Figura (b) apêndice B.3]. Além disso, apesar de apresentar queda na condutividade da solução eletrolítica em presença do agente redutor em relação ao eletrólito de referência, tal fato não causou impacto nos demais parâmetros avaliados [Figura (f) apêndice B.3].

A adição de ácido (L) ascórbico (AA) causa instaneamente a redução do pH da solução eletrolítica. Esta substância é facilmente oxidada em ácido deidroascórbico quando dissolvida em solução aquosa, liberando prótons H⁺ no meio (previamente mostrado na Figura 11).⁷⁷ O aumento do pH da solução eletrolítica após o processo foi observado em todos os casos, é novamente justificado pela ocorrência da reação de redução da molécula da água gerando hidroxila no sistema: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-_{(aq)}$ [Figura 32 e/ou Figura (e) do apêndice B.3]. Quanto maior a concentração de ácido (L) ascórbico presente na solução eletrolítica, maior o nível de liberação de prótons e consequentemente o menor valor de pH após o processo, visto que em todas as bateladas testadas o tempo de processamento foi constante, padronizando a quantidade de hidroxila liberada no meio durante a reação eletroquímica.

Vale ressaltar que no sistema $100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl} + 10 \text{ g.L}^{-1} \text{ ácido (L) ascórbico}$ o pH_{Final} foi 5,4 e apresentou coloração violeta da solução eletrolítica após o processo, sugerindo baseado em estudos de Dryhurst e colaboradores⁷⁶, Fornaro e Coichev⁷⁷ e Davies⁷⁸, a ocorrência a formação de complexo ferro/ascorbato e/ou reação de decomposição do ácido ascórbico através da abertura do anel por hidrólise com a formação do ácido 2,3-diceto-*L*-gulônico.^{77, 78} Tal comportamento não foi observado nas demais soluções em presença de ácido ascórbico que apresentaram pH_{Final} inferior a 5,3 e coloração levemente esverdeada, característica de solução aquosa em presença de Fe^{2+} (Figura 33).

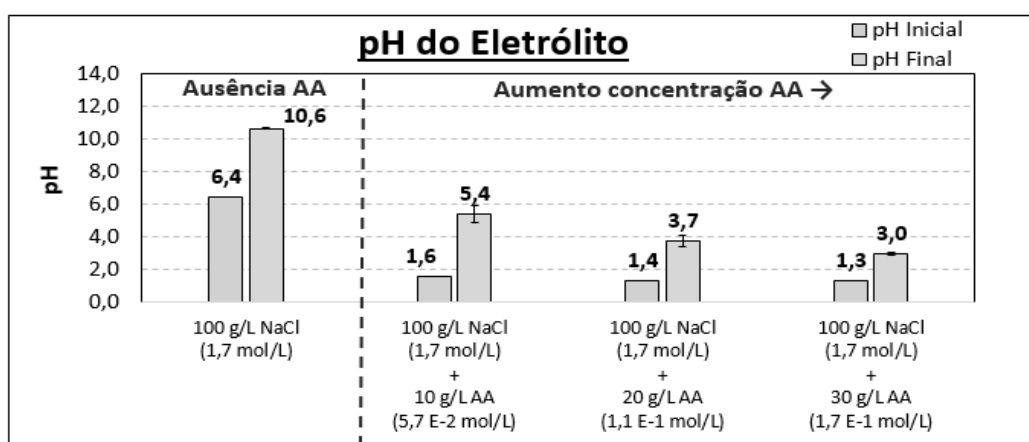


Figura 32: Comportamento do pH sob a influência da adição de ácido (L) Ascórbico (AA) na solução eletrolítica. Autoria Própria.

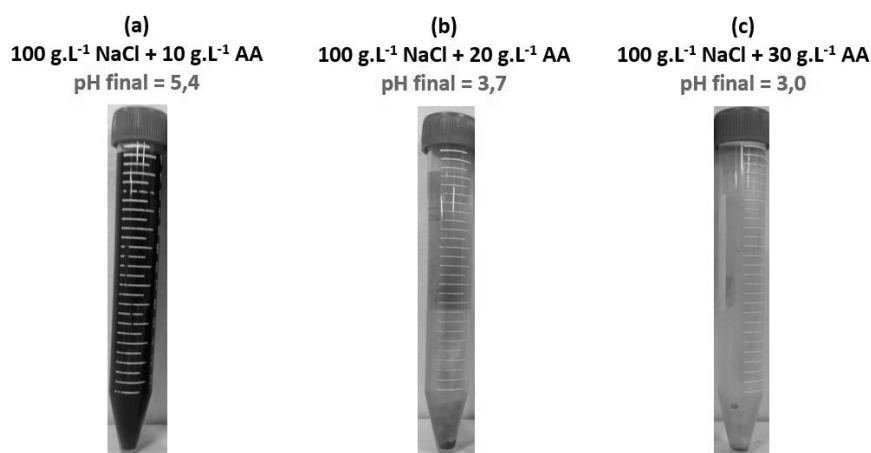
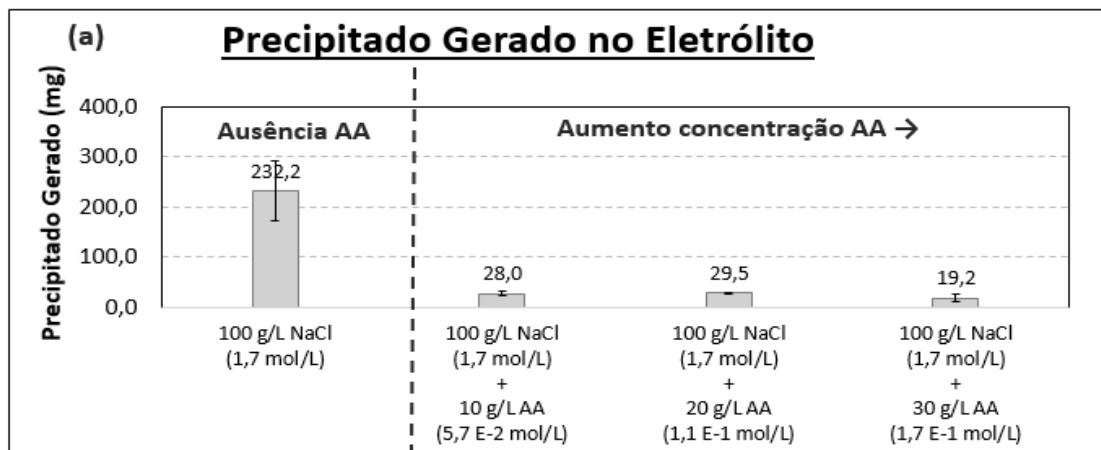


Figura 33: Influência do pH final do eletrólito na coloração da solução eletrolítica em presença de ácido ascórbico, após a dissolução anódica do aço SAE 4144M e centrifugação. (a) $100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl} + 10 \text{ g.L}^{-1} \text{ AA}$ $\text{pH}_{\text{Final}} = 5,4$; (b) $100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl} + 20 \text{ g.L}^{-1} \text{ AA}$ $\text{pH}_{\text{Final}} = 3,7$; (c) $100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl} + 30 \text{ g.L}^{-1} \text{ AA}$ $\text{pH}_{\text{Final}} = 3,0$;

Na solução eletrolítica quando em presença de ácido (L) ascórbico, é observada redução significativa de aproximadamente 90% na quantidade de precipitado gerado no processo [Figura 34(a) ou Figura (c) do apêndice B.3]. Esse resultado pode ser justificado pelo comportamento de redução da valência dos íons metálicos dissolvidos anodicamente a partir da peça de trabalho do aço SAE 4144M, consequentemente aumentando significativamente a respectiva solubilidade desses íons na solução eletrolítica, conforme estudo da constante de solubilidade (K_{ps}) dos oxihidróxidos, pois o valor de K_{ps} diminui drasticamente com o aumento da valência do metal em solução (Tabela 5).

Adicionalmente, Fe^{2+} é solúvel em solução eletrolítica na faixa de pH_{final} descrita nestas soluções em presença do agente redutor ($pH_{Final} \leq 5,4$), baseado no diagrama termodinâmico de Pourbaix (previamente mostrado na Figura 7), ambos fatores contribuindo significativamente para a baixa quantidade de precipitado gerado.^{23,51,53}

O aumento da solubilidade descrito em relação aos íons metálicos removidos do aço SAE 4144M é também confirmado nas análises de UV-Vis, onde observa-se aumento significativo da presença de Fe^{n+} em solução eletrolítica em presença do agente redutor quando comparado à solução eletrolítica de referência (100 g.L⁻¹ NaCl; $6,5 \leq pH_{inicial} \leq 7,5$), principalmente em casos de concentração de ácido (L) ascórbico acima de 20g.L⁻¹ [Figura 34(b) ou Figura (d) do apêndice B.3]



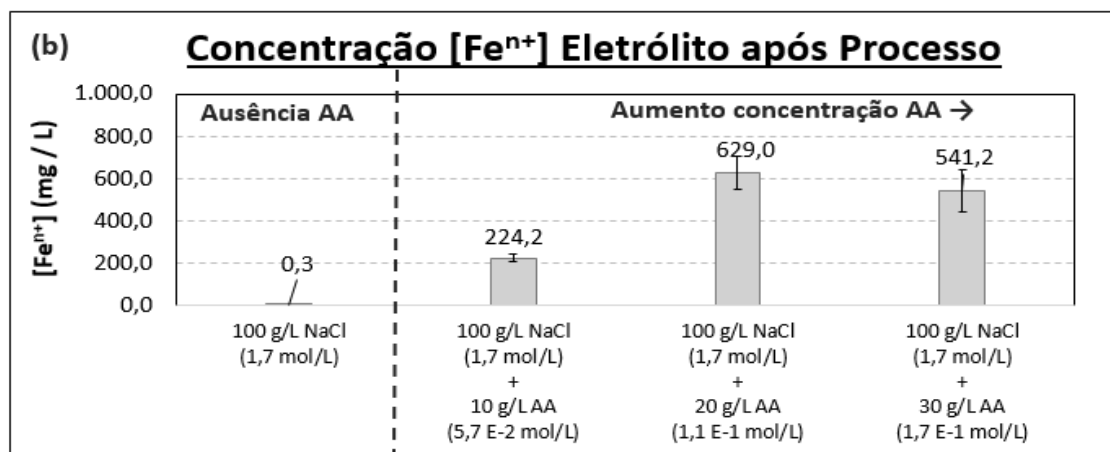


Figura 34: Avaliação da quantidade de precipitado gerado (a) e concentração de $[Fe^{n+}]$ após o processo (b), sob da adição de ácido (L) Ascórbico (AA) na solução eletrolítica. Autoria Própria.

5.3.2.3 Influência do pH no desempenho do eletrólito em presença de agente redutor e NaCl

Dentre as proporções testadas nos itens anteriores de NaCl e ácido (L) ascórbico, a composição que apresentou melhor resultado experimental no sistema com adição de agente redutor foi 100 g.L^{-1} NaCl + 20 g.L^{-1} ácido (L) ascórbico em $\text{pH}_{\text{inicial}} = 1,4$, pois obtiveram-se similares taxa de remoção de material, redução de aproximadamente 90% de precipitado gerado e isenção de impactos negativos nos demais parâmetros avaliados (rugosidade final da peça de trabalho, condutividade e pH da solução eletrolítica), sempre comparando-se em relação à solução eletrolítica de referência (100 g.L^{-1} NaCl; $6,5 \leq \text{pH}_{\text{inicial}} \leq 7,5$). Desse modo, essa composição foi utilizada para avaliação da influência de diferentes valores de pH inicial do sistema, $\text{pH}_0 = 4,0$; $\text{pH}_0 = 7,0$ e $\text{pH}_0 = 10,0$. Uma vez que a liberação de hidroxila no meio é inevitável evidenciado pelo constante aumento de pH no meio (reação catódica da H_2O). Adicionalmente, conforme já observado em estudos anteriores⁷⁶⁻⁷⁸, a presença do ácido (L) ascórbico na composição da solução eletrolítica em $\text{pH} > 5,3$ pode apresentar irreversibilidade em relação a degradação para ácido 2,3 diceto gulônico somada com a formação de complexos metal/ascorbato e o fato que quanto maior a alcalinidade do meio eletrolítico, menor é a solubilidade dos íons metálicos promovendo a precipitação dos mesmos na forma de oxihidróxidos^{51,53}. Sendo assim, faz-se importante a investigação do comportamento da solução eletrolítica em presença desse

agente redutor em ampla faixa de pH (todos os resultados dessa avaliação estão compilados detalhadamente no apêndice B.4).

Características relacionadas à taxa de remoção de material [Figura (a) do apêndice B.4], qualidade superficial da peça de trabalho [Figura (b) do apêndice B.4] e condutividade da solução [Figura (f) do apêndice B.4] em presença do agente redutor não apresentaram diferenças significativas em relação ao eletrólito de referência (100 g.L⁻¹ NaCl a $6,5 \leq \text{pH}_{\text{inicial}} \leq 7,5$).

Todavia, a alteração do pH do meio, causou alterações significativas nos equilíbrios das espécies formadas a partir da reação de dissolução anódica. Em todas as configurações testadas com presença do agente redutor na solução eletrolítica, o pH após o processo foi superior a 7,0 observando a enorme geração de precipitado nesta condição do sistema, inclusive muito acima em relação a quantidade gerada na solução eletrolítica de referência. [Figura 35 (a) e (b) e/ou Figura (c) e (e) do apêndice B.4]. Conforme já comentado, a geração dessa enorme quantidade de precipitado pode estar atrelada a formação do ácido 2,3-diceto-*L*-gulônico^{77, 78} e precipitação dos íons metálico previamente dissolvidos na solução^{51,53}. Adicionalmente, os resultados de concentração de ferro complexado na forma de ferro/ascorbato em solução eletrolítica (coloração violeta) é apresentado na Figura 35 (c) ou Figura (d) do apêndice B.4, confirmando mais uma vez que quanto maior a acidez do meio, maior é a tendência de Feⁿ⁺ permanecer dissolvido.⁵³

Diante de todas as evidências discutidas, a presença de ácido (L) ascórbico em pH superior a 6,0 causa demasiada geração de precipitado proveniente da instabilidade dessa substância nas condições testadas na dissolução anódica do aço SAE 4144M, partindo em direção contrária ao objetivo desse projeto de pesquisa. Sendo assim a adição desse agente redutor à composição da solução eletrolítica se mostra extremamente restrita a meios altamente ácidos e o controle do pH da solução.

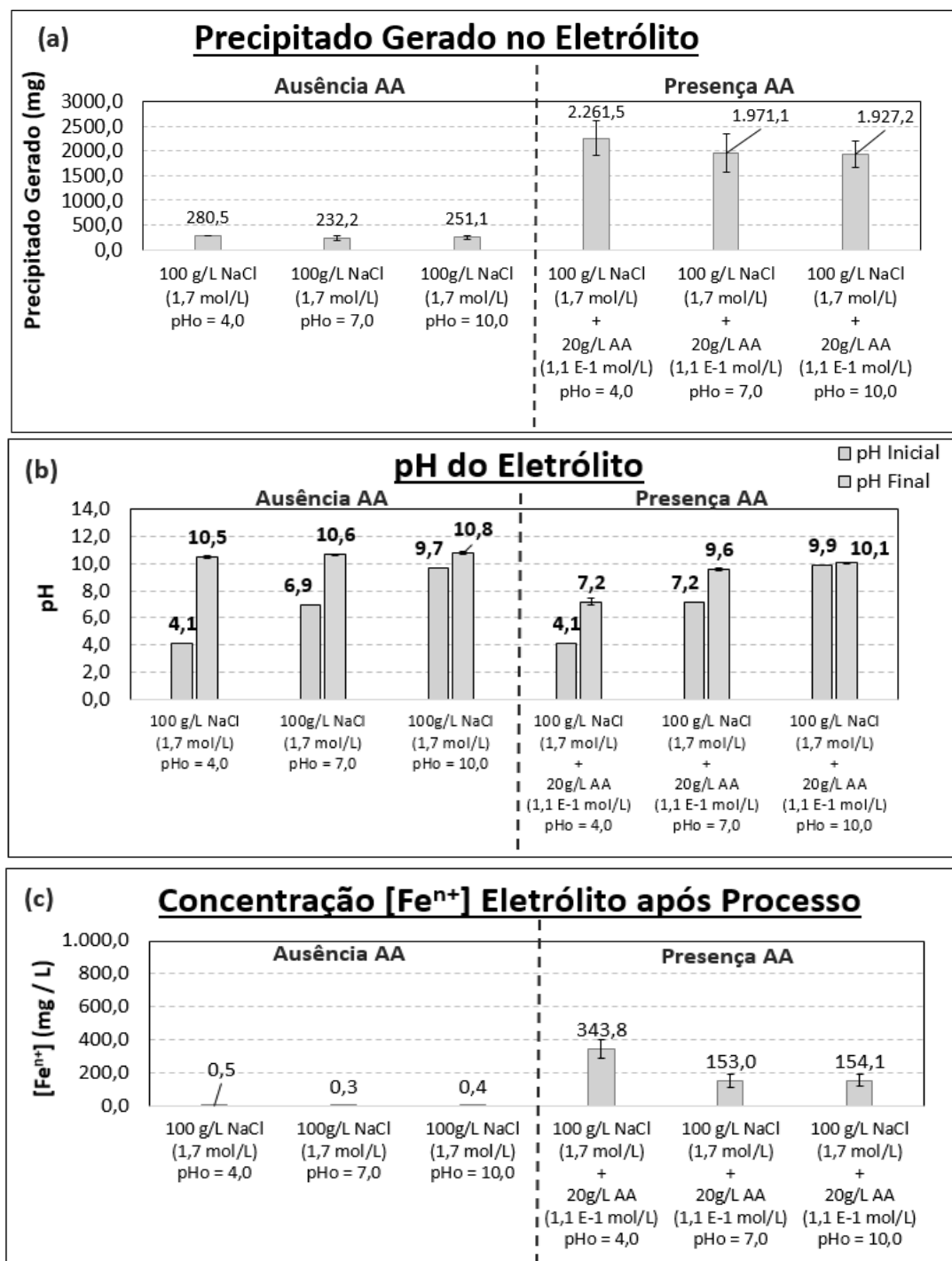


Figura 35: Influência do pH em proporção $100g.L^{-1}$ NaCl + $20g.L^{-1}$ ácido (L) ascórbico em relação solução de referência. (a) Precipitado gerado no processo; (b) pH do eletrólito; (c) concentração $[Fe^{n+}]$ em solução. Autoria própria

5.3.2.4 Definição da configuração “ótima” do eletrólito em presença de NaCl e agente redutor

Baseado nos resultados e discussões de todos os experimentos realizados solução eletrolítica de NaCl em presença de ácido (L) ascórbico, a configuração ótima obtida realmente foi de 100g.L^{-1} NaCl + 20g.L^{-1} ácido (L) ascórbico em $\text{pH} < 5,0$. Obtendo-se similar taxa de remoção de material, redução de aproximadamente 90% de precipitado gerado através da redução da valência dos íons metálicos dissolvidos anodicamente a partir da peça de trabalho do aço SAE 4144M e consequentemente aumentando significativamente a respectiva solubilidade desses íons na solução eletrolítica, conforme estudo da constante de solubilidade (K_{ps}) dos oxihidróxidos formados. Além disso, essa configuração apresentou isenção de impactos negativos nos demais parâmetros avaliados (rugosidade final da peça de trabalho, condutividade e pH da solução eletrolítica) quando comparada a atual solução eletrolítica de referência utilizada em ambiente industrial da multinacional (100g.L^{-1} NaCl; $6,5 \leq \text{pH}_{\text{inicial}} \leq 7,5$).⁵¹

Em contrapartida, o controle do $\text{pH} < 5,0$ na solução eletrolítica se mostrou extremamente importante para garantir os resultados obtidos, pois o meio ácido evita a degradação do ácido (L) ascórbico a ácido 2,3 diceto gulônico no sistema e também promove que íons metálicos permaneçam dissolvidos na solução eletrolítica.^{51, 53, 77, 78}

5.4 CARACTERIZAÇÃO DA PEÇA APÓS DISSOLUÇÃO ANÓDICA

As análises de MEV das superfícies das peças de trabalho após a dissolução anódica em diferentes composições de solução eletrolítica são apresentadas na Figura 36. Não foram observadas diferenças significativas na morfologia e rugosidade dentre as configurações, resultado que vai de encontro com as análises de rugosidade via perfilômetro R_a e R_z mostrada no apêndice B. Tal comportamento novamente confirma que a maior influência do acabamento superficial da peça de trabalho no processo de usinagem eletroquímica é referente a ação mecânica aplicada na solução eletrolítica durante o processo (através da circulação em fluxo turbulento e sob pressão) e esse parâmetro foi mantido constante em todos os experimentos laboratoriais.⁸⁴⁻⁸⁶

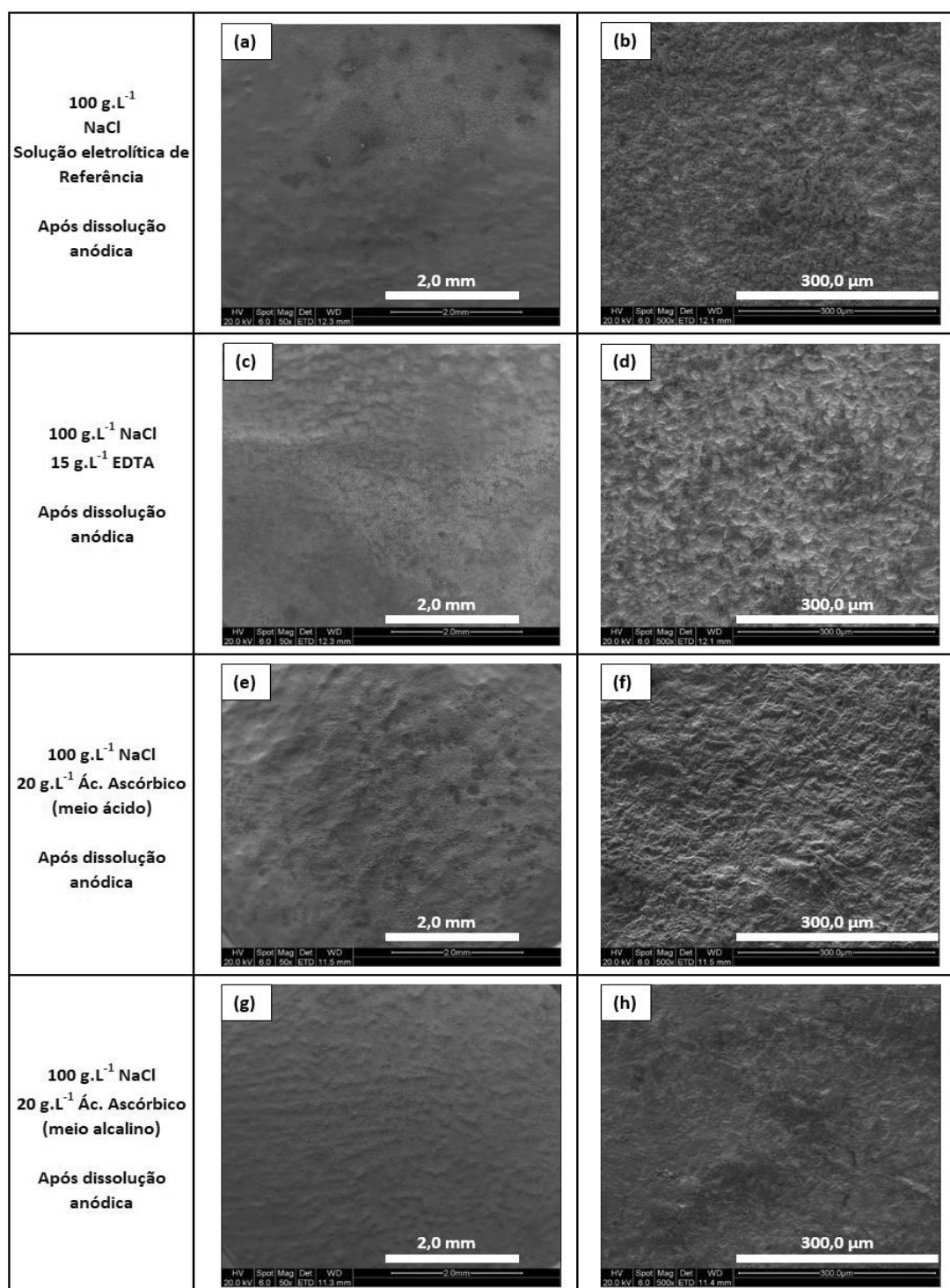


Figura 36: Imagens de MEV das peças de trabalho após a dissolução anódica em diferentes composições de solução eletrolítica. (a) e (b) 100 g.L⁻¹ NaCl; (c) e (d) 100g.L⁻¹ NaCl + 15g.L⁻¹ EDTA; (e) e (f) 100 g.L⁻¹ NaCl + 20g.L⁻¹ Ácido (L) Ascórbico em meio ácido; (g) e (h) 100g.L⁻¹ NaCl + 20 g.L⁻¹ Ácido (L) Ascórbico em meio alcalino. Autoria Própria.

A análise de espectrofotometria de emissão ótica também foi realizada na superfície das peças de trabalho antes e após processo de dissolução anódica nas diferentes composições de solução eletrolítica testadas, onde o resultado é apresentado na Tabela 16. O objetivo foi confirmar possíveis alterações da composição do aço SAE 4144M na região de trabalho das peça de trabalho submetida ao processo de dissolução anódica.⁸³ Todavia, pôde-se concluir que a composição do aço se manteve inalterada e dentro das especificações, independentemente da composição da solução eletrolítica utilizada.²³

Elemento	Especificação (%) Aço SAE 4144M ²³	Peça antes dissolução anódica (%)	Peça após dissolução anódica em diferentes soluções eletrolíticas			
			100 g.L ⁻¹ NaCl	100 g.L ⁻¹ NaCl 15 g.L ⁻¹ EDTA	100 g.L ⁻¹ NaCl 20g.L ⁻¹ AA (meio ácido)	100 g.L ⁻¹ NaCl 20g.L ⁻¹ AA (meio alcalino)
C	0,42 a 0,46	0,453	0,456	0,460	0,460	0,457
Si	0,20 a 0,30	0,268	0,267	0,266	0,269	0,269
Mn	0,90 a 1,10	1,070	1,060	1,060	1,060	1,070
P	Max. 0,025	0,025	0,025	0,024	0,024	0,025
S	0,010 a 0,020	0,020	0,017	0,018	0,017	0,016
Cr	1,15 a 1,30	1,260	1,250	1,270	1,260	1,270
Ni	Max. 0,25	0,196	0,198	0,197	0,201	0,201
Mo	0,25 a 0,35	0,309	0,310	0,309	0,314	0,316
Cu	Max. 0,35	0,157	0,159	0,159	0,160	0,160
Fe	Restante	96,000	96,000	96,000	96,000	96,000

Tabela 16: *Análise de espectrofotometria de emissão ótica para determinação da composição do aço SAE 4144M antes e após processo de dissolução anódica em diferentes composições de solução eletrolítica. Autoria própria.* ²³

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS GERADOS

As imagens de MEV dos precipitados gerados em relação das configurações das soluções eletrolíticas utilizadas nos experimentos são apresentadas na Figura 37. Conforme já observado anteriormente na Figura 22, esses precipitados aparentam a presença de misturas substâncias com estruturas cristalina (suponhe-se: NaCl) e também estrutura amorfa [suponhe-se: oxihidróxidos metálicos gerados no precipitado], todavia não foi possível concluir e/ou correlacionar diferenças morfológicas significativas em relação as diferentes composições dos eletrólitos.

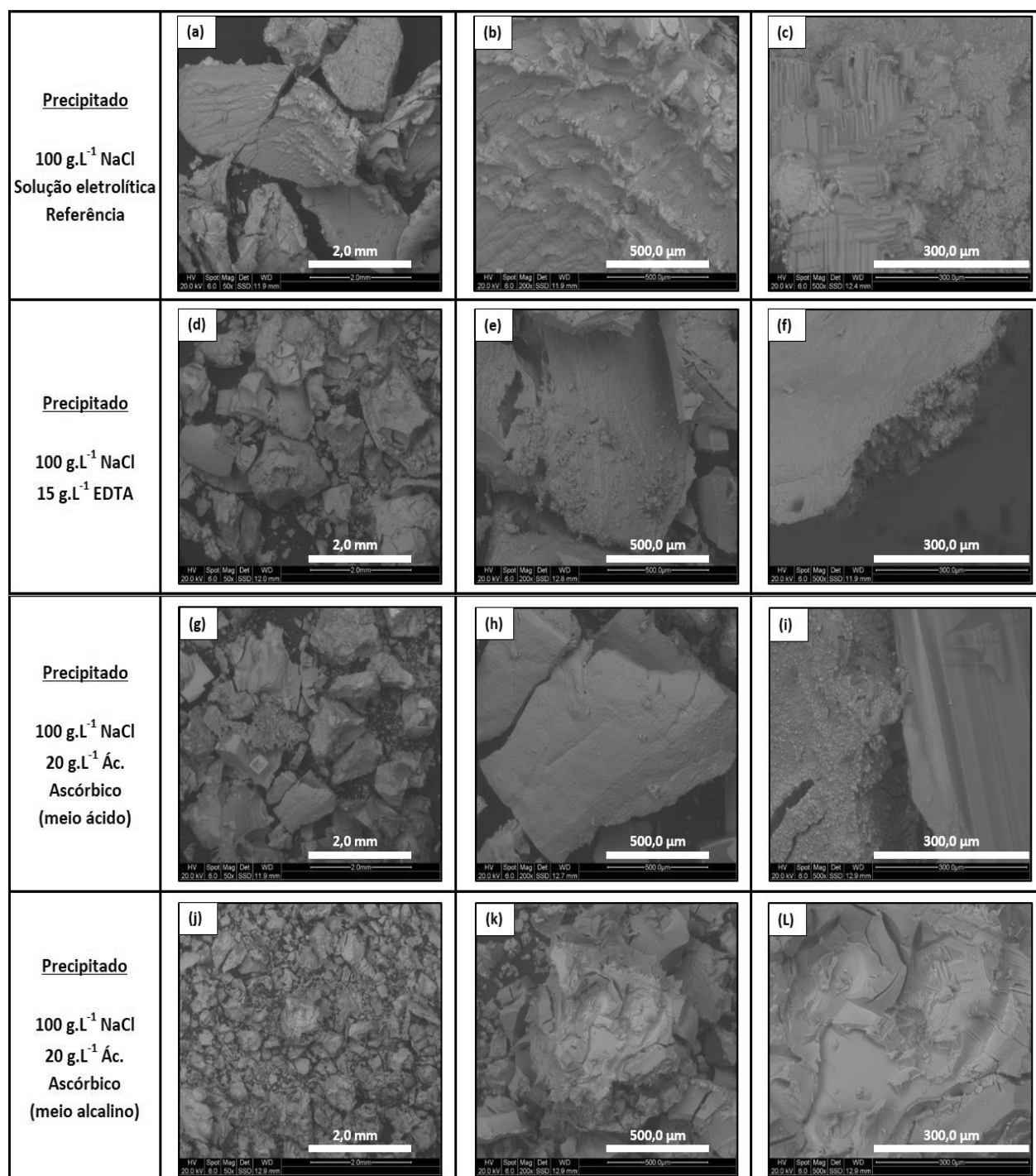


Figura 37: Imagens de MEV dos precipitados gerados após processo de dissolução anódica do aço SAE 4144M em diferentes composições de solução eletrolítica. (a), (b) e (c) 100 g.L⁻¹ NaCl; (e), (d) e (f) 100g.L⁻¹ NaCl + 15g.L⁻¹ EDTA; (g), (h) e (i) 100 g.L⁻¹ NaCl + 20g.L⁻¹ Ácido (L) Ascórbico em meio ácido; (j), (k) e (L) 100g.L⁻¹ NaCl + 20 g.L⁻¹ Ácido (L) Ascórbico em meio alcalino. Autoria Própria.

Para a avaliação de diferenças nas composições químicas dos precipitados obtidos entre solução eletrolítica de referência (100 g.L^{-1} NaCl $6,5 \leq \text{pH} \leq 7,5$), solução eletrolítica em presença de agente complexante (100 g.L^{-1} NaCl + 15 g.L^{-1} EDTA), em presença de agente redutor em meio ácido (100 g.L^{-1} NaCl + 20 g.L^{-1} ácido L-ascórbico $\text{pH} \leq 5,0$) e em meio alcalino (100 g.L^{-1} NaCl + 20 g.L^{-1} ácido L-ascórbico $\text{pH} \geq 7,0$) foram realizadas as análises de FTIR.

A Figura 38 mostra o comparativo dos espectros de FTIR da solução eletrolítica de referência (espectro azul) em relação ao eletrólito em presença de agente complexante (espectro verde claro). As bandas 3416 cm^{-1} , 2357 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} , comuns em ambos os espectros apresentando, referem-se respectivamente ao estiramento do OH^- das moléculas de H_2O e/ou EDTA, presença de CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) e vibração da molécula da água ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$).⁹²⁻⁹⁹ Já as bandas 1425 cm^{-1} e 1335 cm^{-1} , presentes apenas no espectro em presença de agente complexante, são relacionadas as possíveis vibrações em relação a presença de complexos metálicos $[\text{Me}(\text{EDTA})^n]$ e/ou grupos carbonílicos provenientes da estrutura da molécula de EDTA, por exemplo: (C-H); ($-\text{CH}_2-$); ($-\text{C}-\text{O}$); ($-\text{COO}^-$).^{112,113} Adicionalmente, as bandas em 3057 cm^{-1} (referente grupo hidroxila), 937 cm^{-1} (referente grupo $\delta\text{-OH}$), 850 cm^{-1} (referente grupo $\gamma\text{-OH}$) e 488 cm^{-1} (vibração assimétrica Fe-O), ainda referentes ao espectro verde claro, indicam a presença de goethita $[\text{FeO}(\text{OH})]$ ^{95-98,101-103} Por fim, a larga e marcante banda em 600 cm^{-1} no precipitado em presença de EDTA e 578 cm^{-1} em ausência deste, sugerem também a presença de hematita $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]$ em ambos os materiais.^{94-98,101,102,104} O deslocamento das bandas para caracterização da goethita e hematita nos diferentes materiais pode estar atrelada a presença do agente complexante e diferenças de pH no momento da precipitação desses materiais.¹¹⁴

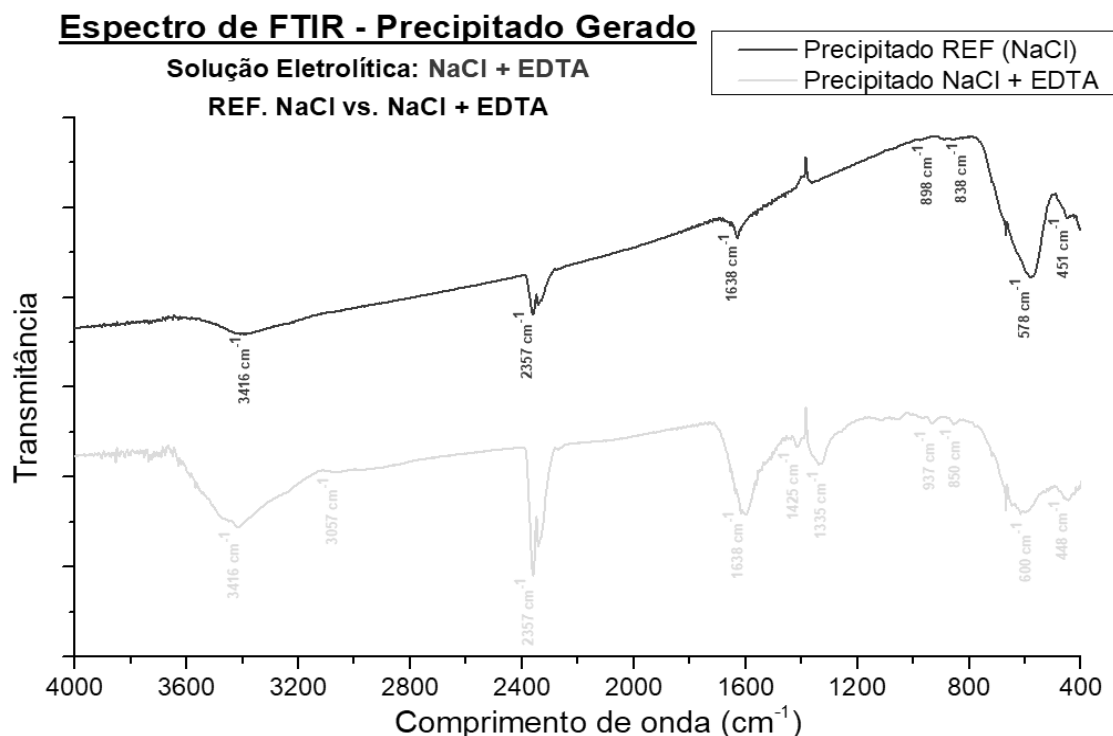


Figura 38: Análise comparativa da composição do precipitado gerado da solução eletrolítica de referência (espectro azul) em relação a solução eletrolítica de 100g.L^{-1} NaCl e 15g.L^{-1} EDTA (espectro verde-claro).

Autoria própria. 92-108, 112-114

Já a Figura 39 mostra o comparativo dos espectros de FTIR da solução eletrolítica de referência (espectro azul) em relação ao eletrólito em presença de agente redutor em meio ácido (espectro marron) e alcalino (espectro laranja). É claramente observado que a composição do precipitado gerado em presença do agente redutor independe do pH do meio eletrolítico, visto que o espectro em meio ácido e meio alcalino apresentam perfil idêntico, com bandas localizadas nas mesmas regiões de comprimento de onda.

As bandas 3416 cm^{-1} , 2357 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} , novamente comuns em todos os espectros apresentandos, referem-se respectivamente ao estiramento do OH^- das moléculas de H_2O e/ou ácido (L) ascórbico, presença de CO_2 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) e vibração da molécula da água ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$).⁹²⁻⁹⁹ Já as bandas em 2881 cm^{-1} e 1313 cm^{-1} , presentes nos espectros marron e laranja, referem-se as bandas de estiramento e vibração de moléculas orgânicas ($-\text{C}-\text{H}$) e a banda 1064 cm^{-1} possivelmente refere-se à presença de Fe^{II} /ascorbato e/ou comportamentos de estiramento/vibração dos grupos ($\text{C}-\text{O}-\text{H}$); ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), presentes na molécula do ácido (L) ascórbico e/ou deidroascórbico.^{115 - 117} Sugere-se

também apenas a presença de goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$], bandas 3057 cm^{-1} (referente grupo hidroxila), 864 cm^{-1} (referente grupo $\delta\text{-OH}$), 797 cm^{-1} (referente grupo $\gamma\text{-OH}$) e 488 cm^{-1} (vibração assimétrica Fe-O) no precipitado gerado em presença do agente redutor no meio eletrolítico, pois não foi encontrado a larga banda e característica de Hematita [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$] na região próxima a 600 a 570 cm^{-1} . Lembrando que o deslocamento das bandas para caracterização da goethita em relação as bandas obtidas no precipitado da solução eletrolítica de referência (100 g.L^{-1} NaCl), podem estar atreladas à presença do agente redutor e diferenças de valor de pH no momento da precipitação desses materiais.¹¹⁴

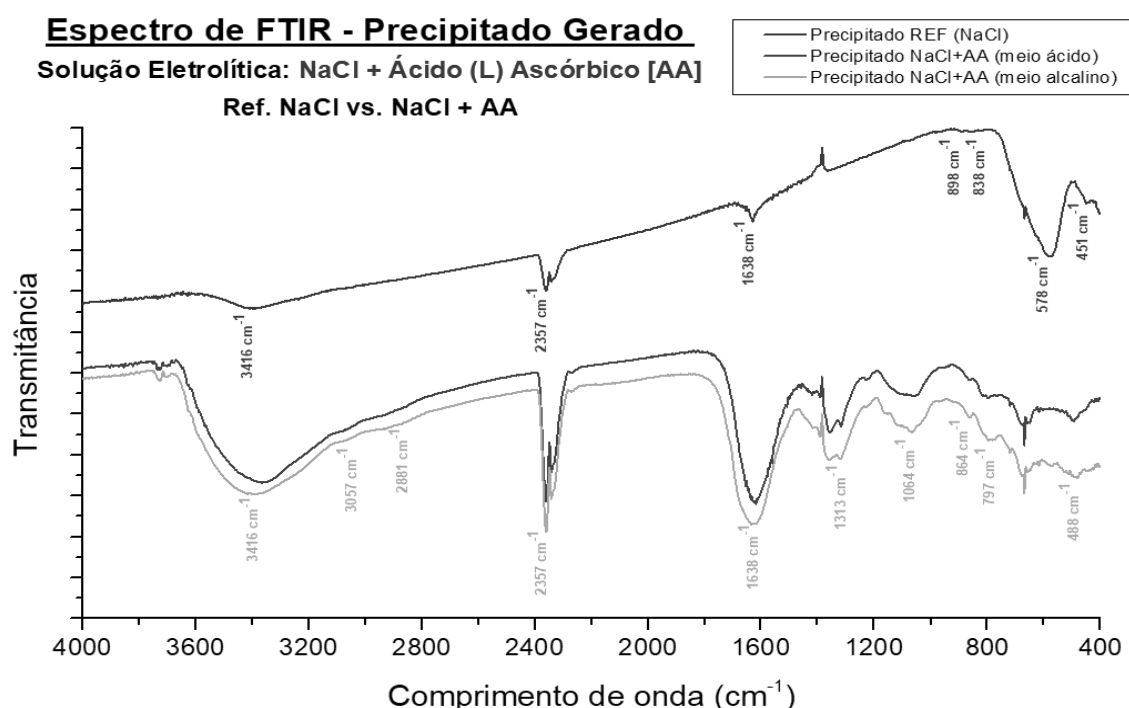


Figura 39: Análise comparativa da composição do precipitado gerado da solução eletrolítica de referência (espectro azul) em relação a solução eletrolítica de 100 g.L^{-1} NaCl e 20 g.L^{-1} Ácido (L) Ascórbico em meio ácido (espectro marron) e 100 g.L^{-1} NaCl e 20 g.L^{-1} Ácido (L) Ascórbico em meio alcalino (espectro laranja).
 Autoria própria. 92-108, 115-117

Portanto, através da interpretação das análises de FTIR dos precipitados obtidos em diferentes configurações das soluções eletrolíticas, pôde-se encontrar a presença de oxihidróxidos de ferro na(s) forma(s) de hematita [$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$] e/ou goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$]. Adicionalmente, também é possível encontrar em menor presença, complexos metálicos e/ou moléculas orgânicas provenientes da adição dos agentes complexante ou redutor no eletrólito.

5.6 MÉTODOS PARA REGENERAÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES ÓTIMAS DE ELETRÓLITO PROPOSTAS

A Figura 8 previamente mostrada na revisão bibliográfica deste trabalho (item 2.3.1) ilustra como é atualmente realizado o gerenciamento e regeneração do precipitado gerado no processo de usinagem eletroquímica industrial utilizando a solução eletrolítica de referência ($100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$ $6,5 \leq \text{pH} \leq 7,5$). Através do uso de processos de separação via filtração e/ou centrifugação, o resíduo sólido separado é enviado para tratamento físico químico e posteriormente para incineração e/ou fabricação de tijolos^{59, 60}, assim a solução eletrolítica permanece sempre livre de “impurezas” para um próximo ciclo de processo.¹⁸

Essa etapa de regeneração do meio eletrolítico é de extrema importância em ambiente industrial, pois quanto mais simplificada a remoção das impurezas da solução eletrolítica, garantindo as respectivas propriedades de condutividade elétrica, pH e composição previamente especificadas, menor o custo de manutenção do eletrólito durante a produção. Tomando ainda como exemplo a solução eletrolítica de referência, apenas a filtração e/ou centrifugação do precipitado gerado no processo, bem como manutenção da condutividade elétrica (via adição de NaCl) e pH do meio são suficientes para garantir a alta longevidade do meio eletrolítico em ambiente de larga escala de produção. Frente a este cenário, faz-se também necessário propor soluções para gerenciamento das novas configurações de soluções eletrolíticas propostas neste trabalho, em presença de agentes complexante ou redutor.

5.6.1 REGENERAÇÃO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM PRESENÇA DE AGENTE COMPLEXANTE

A solução eletrolítica ótima em presença de agente complexante ($100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$ e $15 \text{ g.L}^{-1} \text{ EDTA}$), apresentou redução de aproximadamente 30% na quantidade de precipitado gerado durante a dissolução anódica do aço SAE 4144M, quando comparada a solução eletrolítica de referência. O mecanismo de redução desse precipitado, se dá via complexação dos íons metálicos removidos da superfície da peça de trabalho, formando complexos metálicos solúveis no eletrólito. Para que esse comportamento seja robusto em ambiente industrial, faz-se necessária o controle da concentração do agente complexante

para que permaneça sempre em excesso em relação aos íons metálicos removidos do aço SAE 4144M, pois a estequiometria da ação quelante do EDTA é equimolar. Caso a concentração dos íons metálicos for superior ao agente complexante, haverá a precipitação dos mesmos na forma de oxihidróxidos.^{62,65,68}

Além de necessário o monitoramento adicional da concentração do agente quelante, o complexo $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^-$ e/ou $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^{2-}$ (principais substâncias formadas devido Ferro representar 95 a 97% da composição do aço SAE 4144M), é extremamente estável.^{51,62,65} Dessa forma, a alternativa para remover essa substância da solução eletrolítica é realizar o caminho inverso, ou seja, aumentar drasticamente e controlar do pH da solução, visando a desestabilização do complexo e precipitação controlada do Fe^{n+} na forma de oxihidróxidos em $\text{pH} > 13$, conforme gráfico previamente mostrado na Figura 10, onde EDTA^{4-} fica livre nessa faixa de pH ($\alpha_{Y^{4-}} = 1,00$ em $\text{pH} \geq 13$).^{62,65,68}

Entretanto, apesar da vantagem de redução do precipitado gerado em 30% durante o processo de dissolução anódica, a presença de EDTA na solução eletrolítica cria dificuldades operacionais adicionais. Sendo assim, não se faz interessante o uso do agente complexante na solução eletrolítica em ambiente industrial, visto que a longevidade da solução eletrolítica é comprometida pela difícil remoção dos complexos metálicos formados e “saturação” do meio eletrolítico ao longo da produção seriada. Além disso, seria necessário manter os atuais processos de separação via filtração e/ou centrifugação do precipitado gerado durante a dissolução anódica, bem como criar processos adicionais para controle da concentração do agente complexante, aumento drástico de pH ($\text{pH} > 13$) e precipitação controlada, consequentemente aumentando o custo do processo como um todo.

5.6.2 REGENERAÇÃO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM PRESENÇA DE AGENTE REDUTOR

A solução eletrolítica ótima em presença de agente redutor (100g.L^{-1} NaCl e 20g.L^{-1} ácido L ascórbico em $\text{pH} < 5,0$), apresentou a redução significativa de aproximadamente 90% na quantidade de precipitado gerado durante a dissolução anódica do aço SAE 4144M, em relação à solução eletrolítica de referência. Nesse caso, o mecanismo se dá

via redução da valência íons metálicos removidos da superfície da peça de trabalho através da oxidação do ácido (L) ascórbico no meio, visto que os íons reduzidos apresentam maior solubilidade (menores valores de K_{ps}) em relação aos íons de maior valência. Para que esse comportamento seja robusto em ambiente industrial, também faz-se necessário o controle da concentração desse agente redutor, com o objetivo que permaneça sempre em excesso em relação aos íons metálicos removidos do aço SAE 4144M, pois a estequiometria dessa reação redox é equimolar [confirmada através da análise de UV-Vis da Figura 30(b), onde com excesso de Fe^{3+} não foi evidenciada a ação redutora do ácido (L) ascórbico]. Caso a concentração dos íons metálicos for superior ao agente redutor, também haverá a precipitação dos mesmos na forma de oxihidróxidos.^{51,75-78}

Além disso, faz-se necessário o monitoramento online do pH da solução eletrolítica para garantir meio altamente ácido, pois foi confirmado nos experimentos que em $pH > 5,5$ ocorre enorme geração de precipitado, possivelmente atrelada a formação do ácido 2,3-diceto-L-gulônico^{77, 78} [degradação da molécula de ácido (L) ascórbico], precipitação dos íons metálicos previamente dissolvidos na solução devido aumento do $pH^{51,53}$ e formação de complexos de ferro ascorbato (coloração violeta).⁷⁹

Mediante a este cenário, Skinn e colaboradores^{118,119} propõem um método para recuperação e reciclagem dos metais presentes na solução eletrolítica após o processo de dissolução anódica bastante interessante através de processo adicional de eletrodeposição, conforme apresentado na Figura 40. A solução eletrolítica após participar da dissolução anódica do aço SAE 4144M (contendo elevada concentração de íons metálicos), é transportada para uma célula eletroquímica de eletrodeposição, reduzindo assim a concentração dos metais presentes mediante deposição no cátodo (-). As possíveis reações sugeridas no processo global em presença de ácido (L) ascórbico (dissolução anódica e posterior eletrodeposição) são descritas no esquema da Figura 41. A operação unitária adicional após a dissolução anódica, tem o objetivo de justamente realizar o processo inverso da dissolução anódica, regenerando a solução eletrolítica. Utilizam-se par de eletrodos inertes promovendo a redução / deposição dos íons metálicos na superfície do cátodo (-) e oxidação da molécula da água no ânodo (+). Dessa maneira, promove-se a redução da concentração dos íons metálicos dissolvidos na solução

eletrolítica, inclusive acidificando o pH através da liberação de H^+ com a reação anódica da água [importante para o meio eletrolítico em presença de ácido (L) ascórbico].^{118,119}

Apesar da reversibilidade do ácido (L) ascórbico ser questionada na literatura, alguns autores⁷⁶⁻⁷⁸ a admitem em meios altamente ácidos, sendo assim também existe a possibilidade da reação de redução do ácido deidroascórbico para ácido (L) ascórbico no cátodo (-), inclusive “reciclagem” esta molécula para promover a futura redução dos íons metálicos a serem dissolvidos anodicamente a partir da peça de trabalho do aço SAE 4144M no processo ciclo, mas sugere-se a confirmação deste comportamento precisa ainda ser confirmada em trabalhos futuros.⁷⁶⁻⁷⁸ Por fim, ajustes pontuais de pH, bem como a filtração das soluções eletrolíticas nos tanques intermediários podem ser necessárias. Diante dessas características, esta configuração da solução eletrolítica ($100g.L^{-1}$ NaCl e $20g.L^{-1}$ ácido L ascórbico em $pH < 5,0$) juntamente com o método de regeneração e reciclagem proposto por Skinn e colaboradores^{118,119}, se mostra grande potencial para futura aplicação em processo industrial.

Regeneração da Solução Eletrolítica em Presença de Agente Redutor
[100g.L⁻¹ NaCl + 20g.L⁻¹ Ácido (L) Ascórbico) em pH < 5,0]

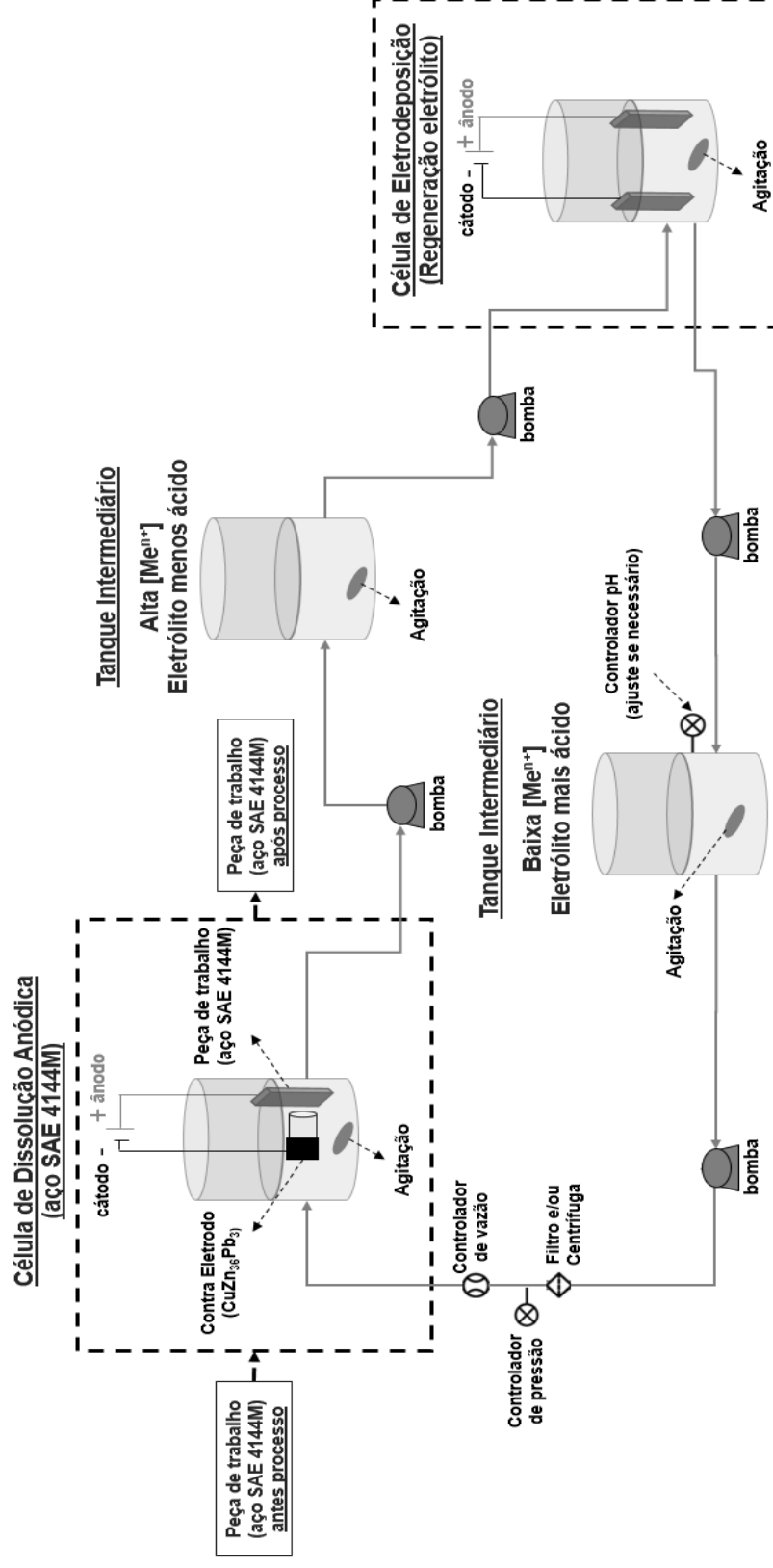


Figura 40: Proposta de regeneração da solução eletrolítica em presença de agente redutor [100g.L⁻¹ NaCl + 20g.L⁻¹ Ácido (L) Ascórbico) em pH < 5,0], baseado no trabalho de Skinn e colaboradores^{118,119}. Autoria Própria.

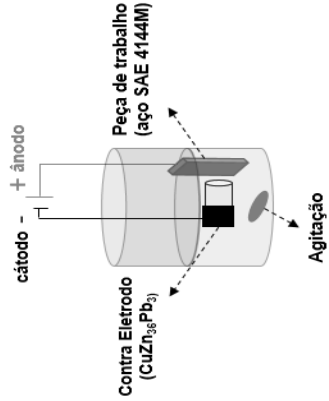
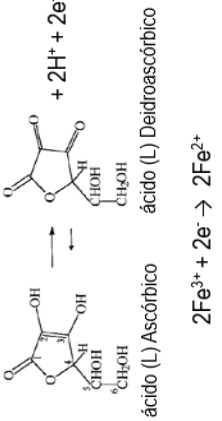
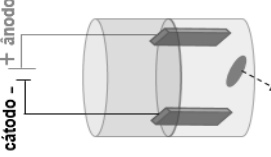
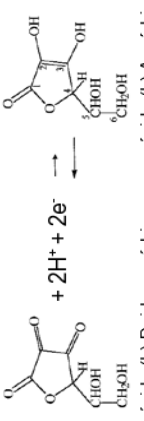
<p>Célula de Dissolução Anódica (aço SAE 4144M)</p>  <p>Peça de trabalho (aço SAE 4144M)</p> <p>Contra Eletrodo (CuZn₈Pb₃)</p> <p>cátodo - + ânodo</p> <p>Agitação</p>	<p>Condição Inicial: Solução Eletrolítica</p> <p>100 g.L⁻¹ NaCl + 20 g.L⁻¹</p> <p>Baixa concentração → íons metálicos</p> <p>Alta concentração → ascorbato</p> <p>pH_{eletrólito} ≈ 2,0</p>	<p>Principais Reações</p> <p>Ânodo (+)</p> <p>$\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$ $2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$</p> <p>Cátodo (-)</p> <p>$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$</p> <p>$\text{Fe(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Fe}(\text{OH})_2 \text{ or } 3 \downarrow$</p> <p>aumento pH</p>	<p>Possíveis Reações Paralelas</p>  <p>ácido (L) Ascórbito</p> <p>ácido (L) Deidroascórbito</p> <p>$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$</p> <p>Ascorbato + $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow$ Deidroascorbato + 2Fe^{2+}</p> <p>Causa Baixa geração de Precipitado</p>
<p>Célula de Eletrodeposição (Regeneração eletrólito)</p>  <p>cátodo - + ânodo</p> <p>Agitação</p>	<p>Condição Inicial: Solução Eletrolítica</p> <p>100 g.L⁻¹ NaCl + 20 g.L⁻¹</p> <p>Alta concentração → íons metálicos</p> <p>Baixa concentração → ascorbato</p> <p>pH_{eletrólito} ≈ 2,0</p>	<p>Principais Reações</p> <p>Ânodo (+)</p> <p>$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$</p> <p>Cátodo (-)</p> <p>Eletrodeposição</p> <p>$2\text{Fe}^{2+} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}^0$</p> <p>$2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+$</p> <p>redução pH</p>	<p>Possíveis Reações Paralelas</p> <p>Cátodo (-)</p>  <p>ácido (L) Deidroascórbito</p> <p>ácido (L) Ascórbito</p> <p>Possível "reciclagem" ácido (L) ascórbito</p>

Figura 41: Esquema das possíveis reações envolvidas nas células eletroquímicas de dissolução anódica e eletrodeposição descritas na proposta de regeneração da solução eletrolítica em presença de agente redutor [100g.L⁻¹ NaCl + 20g.L⁻¹ Ácido (L) Ascórbito) em pH < 5,0], baseado no trabalho de Skinn e colaboradores^{118,119}. Autoria Própria

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A geração de precipitado gerado durante a reação de dissolução anódica pôde ser minimizada através da adição de agente complexante ou redutor na composição da solução eletrolítica de referência ($100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl}$; $6,5 \leq \text{pH} \leq 7,5$ atualmente utilizada no processo industrial de usinagem eletroquímica do aço SAE 4144M na Robert Bosch Ltda). A presença do agente complexante EDTA tetrassódico (configuração ótima: $100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl} + 15 \text{ g.L}^{-1} \text{ EDTA}$) proporcionou uma redução de aproximadamente 30% em massa desse resíduo sólido gerado, enquanto que na solução eletrolítica em presença do agente redutor ácido (L) ascórbico (configuração ótima: $100 \text{ g.L}^{-1} \text{ NaCl} + 20 \text{ g.L}^{-1} \text{ ácido L-ascórbico}$) esta redução foi de aproximadamente 90%, restringindo-se à condição de pH inferior a 5,0 de modo a evitar degradação da molécula do ácido (L) ascórbico, formação de complexo metal/ascorbato e precipitação dos íons metálicos na forma de oxihidróxidos em pH mais elevados.

Além disso, ambas configurações ótimas descritas não apresentaram impactos negativos nos demais parâmetros avaliados para a eficiência do processo de usinagem eletroquímica quando comparada a atual solução eletrolítica de referência atualmente utilizada pela multinacional. Apresentando ainda similar composição do precipitado gerado, caracterizada por oxihidróxidos metálicos de ferro nas formas de goethita $[\text{FeO}(\text{OH})]$ e hematita $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]$, caracterizados através das análises de infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX). Em contrapartida, para o apropriado uso das novas composições propostas, são necessários a implementação de controles adicionais para garantir que a concentração do agente complexante ou redutor estejam em excesso em relação aos íons metálicos dissolvidos do aço SAE 4144M (garantir eficiência da ação quelante ou redutora) e o monitoramento online do pH do meio eletrolítico (principalmente em presença eletrólito em presença do agente redutor).

Apesar do potencial de redução do precipitado gerado em aproximadamente 30% durante o processo de dissolução anódica, a presença de EDTA na solução eletrolítica se mostra promissora apenas em processos de usinagem eletroquímica não seriados. A alta estabilidade dos complexos metálicos formados cria dificuldades operacionais adicionais

para a remoção dos mesmos do meio, comprometendo assim a longevidade e “saturação” do meio eletrolítico ao longo da produção seriada. Alternativas para regeneração desse eletrólito se mostram com maior complexidade e custo quando comparado ao processo de regeneração atual via centrifugação e/ou filtração.

Já a configuração da solução eletrolítica em presença de ácido (L) ascórbico juntamente com método de regeneração e reciclagem do eletrólito sugerido por Skinn e colaboradores^{118,119} (processo adicional de eletrodeposição afim de reduzir a concentração de íons metálicos dissolvidos), mostra potencial para futura aplicação em ambiente industrial. Essa combinação evidencia chances de reduzir custos operacionais com manutenção de contra eletrodos, dispositivos e processos de separação (filtros e/ou centrífugas), devido redução em aproximadamente 90% da quantidade de precipitado gerado. Todavia ainda se faz necessário um estudo futuro detalhado da combinação dessa configuração do eletrólito e mecanismo redox do ácido (L) ascórbico neste sistema (confirmar possível “reciclagem” do reagente) com o método de regeneração proposto afim de confirmar os resultados obtidos, inclusive em critério de aumento de escala.

6.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como tópicos para trabalhos futuros nesta área, sugere-se:

(a) Estudo aprofundado em critério de aumento de escala laboratorial para escala piloto/industrial da configuração ótima de solução eletrolítica em presença de agente redutor (100g.L^{-1} NaCl + 20g.L^{-1} ácido L-ascórbico em $\text{pH} < 5,0$). Considerando tanto a aplicação de parâmetros como pressão e fluxo turbulento de eletrólito atualmente usado na usinagem eletroquímica do aço SAE 4144M na Robert Bosch quanto a avaliação da eficiência e confirmação do mecanismo redox do ácido (L) ascórbico neste sistema na aplicabilidade do método de regeneração do eletrólito proposto por Skinn e colaboradores^{118,119} (Figuras 40 e 41).

(b) Após conclusão do item (a), realizar estudo de viabilidade econômica da redução do impacto ambiental (resíduos sólidos) e operacional (custos manutenção e produção), avaliando real vantagem de alteração da composição da solução eletrolítica no

processo industrial, frente aos custos de investimento adicionais para os controles e processos necessários na regeneração do eletrólito e tratamento de efluentes.

(c) O precipitado obtido neste trabalho caracterizado por FTIR, se apresentou como oxihidróxidos de ferro nas formas de Goetita $[\text{FeO}(\text{OH})]$ e/ou Hematita $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]$, materiais que podem ser úteis em outras aplicações, como por exemplo, fabricação de pigmentos, tijolos, materiais cerâmicos, catalizadores, indústria siderúrgica, entre outros. Portanto, sugere-se estudo de adicional caracterização em relação a toxicidade, avaliando principalmente presença de organoclorados em soluções eletrolíticas em presença de agente complexante e/ou redutor, e adicionalmente, propor alternativas de reutilização do precipitado gerado no processo para estas outras aplicações.

6.2 DESEMPENHO ACADÊMICO

Disciplinas realizadas no 1º Semestre / 2015:

Colóides e química de superfícies	→	Conceito B (créditos: 4)
-----------------------------------	---	---------------------------------

Disciplinas realizadas no 2º Semestre / 2015:

Eletroquímica e Interfaces	→	Conceito B (créditos: 4)
----------------------------	---	---------------------------------

Seminários A	→	Conceito A (créditos: 1)
--------------	---	---------------------------------

Métodos Eletroquímicos de análise	→	Conceito A (créditos: 4)
-----------------------------------	---	---------------------------------

Disciplinas realizadas no 1º Semestre / 2016:

Físico Química Avançada	→	Conceito A (créditos: 4)
-------------------------	---	---------------------------------

Seminários B	→	Conceito A (créditos: 1)
--------------	---	---------------------------------

Disciplinas realizadas no 2º Semestre / 2016:

Prática de Docência em Química	→	Conceito A (créditos: 1)
--------------------------------	---	---------------------------------

(CQ117, Termodinâmica e Eletroquímica Experimental)

Total = 19 créditos



UFPR

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós-Graduação QUÍMICA

HISTÓRICO ESCOLAR

Nome: GUSTAVO RIBEIRO CERCAL			Documento: 04880445967		
Data de Nascimento: 24/12/1991		Sexo: Masculino		Naturalidade: Curitiba - Paraná	
Filiação: AMARILDO DE SOUZA CERCAL e DIRLENE MADALENA RIBEIRO					
Curso: Mestrado em QUÍMICA			Data de Matrícula: 03/08/2015		Previsão de Titulação: 29/09/2017
Curso Reconhecido pelo Parecer nº 102/2011, D.O.U de 13/09/2012					
Área de Concentração: FÍSICO-QUÍMICA			Linha de Pesquisa: Eletroquímica		
Língua Estrangeira: Inglês					
Orientador: MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA					
Título da Dissertação: ESTRATÉGIAS PARA A REDUÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS NA USINAGEM ELETROQUÍMICA DO AÇO 441M					

Código	Disciplina - Turma:	CH/CR	Conceito	Per./Ano	Docente
Eletivas					
CQ-736	TÓPICOS ESPECIAIS EM QUÍMICA II - COLÓIDES E QUÍMICA DE SUPERFÍCIES	60/4	B	1º Sem./2015	IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA
CQ-736	TÓPICOS ESPECIAIS EM QUÍMICA II - ELTROQUÍMICA E INTERFACES	60/4	B	2º Sem./2015	MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA
CQ-792	SEMINÁRIOS A - A	15/1	A	2º Sem./2015	MÁRCIO PERES DE ARAUJO
CQ-824	MÉTODOS ELETROQUÍMICOS DE ANÁLISE - A	60/4	A	2º Sem./2015	LUIZ HUMBERTO MARCOLINO JUNIOR, MÁRCIO FERNANDO BERGAMINI
CQ-736	TÓPICOS ESPECIAIS EM QUÍMICA II - FÍSICO-QUÍMICA AVANÇADA	60/4	A	1º Sem./2016	ELISA SOUZA ORTH, HARLEY PAIVA MARTINS-FILHO, IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA
CQ-793	SEMINÁRIOS B - B	15/1	A	1º Sem./2016	BRUNO JOSÉ GONCALVES DA SILVA
CQU-7025	PRÁTICA DE DOCÊNCIA EM QUÍMICA - A	15/1	A	2º Sem./2016	MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA
Creditos de Disciplinas para Titulação (necessários/concluídos) - Obrigatórios: 0/0 Eletivos: 0/19 Total: 18/19					

Resolução no. 65/09-CEPE Conceito: A = Excelente (9.0 a 10.0) B = Muito Bom (8.0 a 8.9) C = Bom (7.0 a 7.9) D = Insuficiente (0.0 a 6.9)

Figura 42: Histórico Escolar do desempenho acadêmico do mestrado. Retirado do portal Siga da UFPR.

7. REFERÊNCIAS

- ¹ DINIZ, A.E.; MARCONDES, F.C.; COPPINI, N.L. **Tecnologia da Usinagem dos Materiais**. 3ª ed. São Paulo: Artliber Editora, 2001.
- ² TLUTTY, H. K. **Manufacturing Process and Equipment**, 1st ed, Prentice-Hall, Upter Sadie River, New York (USA), 2000.
- ³ MCGEOUGH, J. **Advanced methods of machining**. Springer Science & Business Media, London, 1988.
- ⁴ MI, D., M.; NATSU, W.; Design of ECM tool electrode with controlled conductive area ratio for holes with complex internal features. **Precision Engineering**, v. 47, p. 54–61, 2017.
- ⁵ RYU, S. H.; Micro fabrication by electrochemical process in citric acid electrolyte. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 2831–2837, 2009.
- ⁶ THANIGAIVELAN, R.; ARUNACHALAM, R.M.; KARTHIKEYAN, B.; LOGANATHAN, P.; Electrochemical micromachining of stainless steel with acidified sodium nitrate electrolyte, **Procedia CIRP**, v. 6, p. 351 – 355, 2013.
- ⁷ MANIKANDAN, N.; KUMANAN, S.; SATHIYANARAYANAN, C.; Multi response optimization of electrochemical drilling of titanium Ti6Al4V alloy using Taguchi based grey relational analysis. **Indian Journal of Engineering & Materials Sciences**, v. 22, pp. 153-160, 2015.
- ⁸ CIRILO, J. S. N.; LIMA, A. M. G.; ANDRADE, F.; DA SILVA, E. M.; DA SILVA, M. B. Usinagem Eletroquímica em aço inoxidável. In: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2003.
- ⁹ NUNEZA, P.J.; GARCIA-PLAZAA, E.; HERNANDO, A. M.; TRUJILLLOA, R. Characterization of Surface Finish of Electropolished Stainless Steel AISI 316L with Varying Electrolyte Concentrations. **Procedia Engineering**, v. 63, pp. 771 – 778, 2013.
- ¹⁰ LEE, E.-S. Machining characteristics of the electropolishing of stainless steel (STS316L). **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 16, n. 8, p. 591-599, 2000.
- ¹¹ SCHUBERT, N.; SCHNEIDER, M.; MICHAELIS, A.; Electrochemical Machining of cemented carbides. **Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 47, p. 54–60, 2014.
- ¹² DECONINCK, D.; DAMME, V. S.; ALBU, C.; HOTOIU, L.; DECONINCK, J. Study of the effects of heat removal on the copying accuracy of the electrochemical machining process. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5642–5649, 2011.
- ¹³ BANNARD, J.; Electrochemical machining. **Journal of applied Electrochemistry** v. 7, p. 1-29, 1977.

- ¹⁴ CIRILO, J. S. N. Accuracy in Electrochemical Machining: a study of case. In: 20th INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, Gramado, Rio Grande do Sul, Brazil, 2009.
- ¹⁵ LOHERENGEL, M.M.; RATAJ, K.P.; MUNNINGHOFF, T.; Electrochemical Machining—mechanisms of anodic dissolution. *Electrochimica Acta* v. 201 (2016) p. 348–353
- ¹⁶ WALTHER, B.; SCHILM, J.; MICHAELIS, A.; LOHRENGEL M.M.; Electrochemical dissolution of hard metal alloys. *Electrochimica Acta* v. 52 (2007) p. 7732–7737
- ¹⁷ HASSAN, E. H. **Advanced Machining Processes: Nontraditional and Hybrid machining processes**. 1ed. United States of America: McGraw-Hill Companies, Inc. Mechanical Engineering Series, 2005.
- ¹⁸ MCGEOGH, J., A., **Principles of Electrochemical Machining**, Chapman and Hall, London, 1974
- ¹⁹ CIRILO, J. S. N.; DA SILVA, E. M.; DA SILVA, M. B.; FARIA, H.J.; Impactos ambientais da usinagem eletroquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2003.
- ²⁰ SANTANA, M. I. Influência da preparação das arestas de corte de brocas helicoidais no processo de furação. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- ²¹ CARDOSO, M. J. Análise do processo de furação profunda no aço SAE 4144M endurecido utilizando MQL e broca helicoidal revestida. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- ²² MARMENTINI M. M.; BELTRÃO P. C.; Analise comparativa do desempenho de brocas helicoidais revestidas com TiAlN e AlCr na furação do aço SAE 4144 beneficiado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, Águas de São Pedro, São Paulo, Brasil, 2007.
- ²³ GERDAU, Aços finos Piratini. **Manual de aços**. 2003, p. 106, Catálogo.
- ²⁴ DATTA, M. Anodic dissolution of metals at high rates. *IBM Journal of Research and Development*, v. 37, n. 2, p. 207-226, 1993.
- ²⁵ MOHAMMAD, A.E.K.; WANG, D. Electrochemical mechanical polishing technology: recent developments and future research and industrial needs. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 5, n. 86, p. 1909-1924, 2016.
- ²⁶ HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition**. CRC Press, 2016.

- ²⁷ ROSENKRANZ, C.; LOHRENGEL, M.M.; SCHLTZE, J.W. The surface structure during pulsed ECM of iron in NaNO₃. ***Electrochimica Acta***, v. 50, p. 2009–2016, 2005. (28)
- ²⁸ DATTA, M.; LANDOLT, D. On the role of mass transport in high rate dissolution of iron and Nickel in ECM electrolytes: I. Chloride Solutions. ***Electrochimica Acta*** v. 25, n. 10, p. 1255-1262, 1980. (29)
- ²⁹ MAO, K. W., ECM Study in a Closed Cell System. ***Journal of The Electrochemical Society***, v. 118, n. 11, p. 1870-1876, 1971. (31)
- ³⁰ DATTA, M.; LANDOLT, D. Stoichiometry of anodic Nickel dissolution in NaCl and NaClO₃ under active and transpassive conditions. ***Corrosion Science***, v. 13, n. 3, p. 187-197, 1973.
- ³¹ DATTA, M.; LANDOLT, D. Surface Brightening during High Rate Nickel Dissolution in Nitrate Electrolytes. ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 122, n. 11, p. 1466-1472, 1975. (33)
- ³² DATTA, M.; LANDOLT, D. Film Breakdown on Nickel under Transpassive Dissolution Conditions in Sodium Nitrate Solutions. ***Journal of the Electrochemical Society***, v. 124, n. 4, p. 483-489, 1977. (34)
- ³³ KEAR, G.; BARKER, B. D.; WALSH, F. C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review. ***Corrosion science***, v. 46, n. 1, p. 109-135, 2004. (36)
- ³⁴ HULL, M. N. On the anodic dissolution of molybdenum in acidic and alkaline electrolytes. ***Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry***, v. 38, n. 1, p. 143-157, 1972. (38)
- ³⁵ GAD-ALLAH, A. G.; EL-RAHMAN, HA Abd. Nature and stability of anodic oxide films formed on molybdenum in chloride solutions. ***Journal of applied electrochemistry***, v. 18, n. 3, p. 441-446, 1988. (39)
- ³⁶ HAISCH, T.; MITTEMEIJER, E.; SCHULTZE, J. W. Electrochemical machining of the steel 100Cr6 in aqueous NaCl and NaNO₃ solutions: microstructure of surface films formed by carbides. ***Electrochimica Acta***, v. 47, n. 1, p. 235-241, 2001. (41)
- ³⁷ SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting Corrosion of Metals, ***National Association of Corrosion Engineers***, Houston, 1986. (27)
- ³⁸ ROSSET, E.; DATTA, M.; LANDOLT, D. Electrochemical dissolution of stainless steels in flow channel cells with and without photoresist masks. ***Journal of applied electrochemistry***, v. 20, n. 1, p. 69-76, 1990. (35)
- ³⁹ HOOGSTEN, W.; KUINDERSMA, S.; MINKS, B.P. e DAVYDOV, A. D. High-rate electrochemical dissolution of Ni–Cu alloys in nitrate electrolyte. ***Journal of applied electrochemistry***, v. 32, n. 9, p. 1029-1037, 2002. (37)

- ⁴⁰ MILEHAM, A. R.; HARVEY, S. J.; STOUT, K. J. The characterization of electrochemically machined surfaces. **Wear**, v. 109, n. 1, p. 207-214, 1986.
- ⁴¹ KIM, S.H.; CHOI, S.G.; YANG, B.Y.; LEE, E.S. Pulse electrochemical machining on Invar alloy: Opticalmicroscopic/SEM and non-contact 3D measurementstudy of surface analyses. **Applied Surface Science**, v. 314 p. 822–831, 2014.
- ⁴² SCHNEIDER, M. et al. Anodic dissolution behaviour and surface texture development of cobalt under electrochemical machining conditions. **Electrochimica Acta**, v. 106, p. 279-287, 2013.
- ⁴³ HACKERT-OSCHÄTZCHEN, Matthias et al. Surface Characterization of Particle Reinforced Aluminum-matrix Composites Finished by Pulsed Electrochemical Machining. **Procedia CIRP**, v. 45, p. 351-354, 2016.
- ⁴⁴ JENSEN, William B. Faraday's Laws or Faraday's Law? **Journal of Chemical Education**, v. 89, n. 9, p. 1208-1209, 2012.
- ⁴⁵ CIRILO, J. S. N.; DA SILVA, E. M.; DA SILVA, M. B.; FARIA, H.J.; Estudo da taxa de remoção de material e da rugosidade média na usinagem eletroquímica de aço inoxidável. In: 13º SIMPÓSIO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2003.
- ⁴⁶ CIRILO, J. S. N.; DA SILVA, E. M.; DA SILVA, M. B.; Intervening variables in electrochemical machining. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 179, n. 1, p. 92-96, 2006.
- ⁴⁷ SUDIARSO, A.; RAMDHANI, N. L. F.; MAHARDIKA, M. Material Removal Rate on Electrochemical Machining of Brass, Stainless Steel, and Aluminium using Brass Electrodes. **International Journal of Mining, Metallurgy & Mechanical Engineering (IJMMME)**, v. 1, n. 1, p. 14-17, 2013.
- ⁴⁸ Motorcu, A. R.; Gullu, A. Statistical process control in machining, a case study for machine tool capability and process capability. **Materials & Design**, v. 27, n. 5, p. 364-372, 2006.
- ⁴⁹ CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2° Edition (2003) ISBN: 3-527-30274-3
- ⁵⁰ FEITKNECHT, W.; SCHINDLER, P. Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution. **Pure and Applied Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 125-206, 1963.
- ⁵¹ DEAN, J. A. **Lange's Handbook of Chemistry**, 15th ed., McGraw- Hill, New York, 1999.
- ⁵² BAUGARTNER, J.; FAIVRE, D. Iron solubility, colloids and their impact on iron (oxyhydr)oxide formation from solution. **Earth-Science Reviews**, v.150, p.520-530, 2015.

- ⁵³ ROBERGE, P.R.; **Handbook of corrosion engineering**. McGraw-Hill. New York. 2000
- ⁵⁴ MISAWA, T.; HASHIMOTO, K.; SHIMODAIRA, S. The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. **Corrosion science**, v. 14, n. 2, p. 131-149, 1974.
- ⁵⁵ Paykani, A. R. M., and Mardan, H. R. Methods of Controlling Ferric Hydroxide Precipitation Results from Corrosion in Acidizing Treatments. 2016 Disponível em 02/07/2017: <http://www.pogc.ir/portals/0/maghalat/890703-6.pdf>.
- ⁵⁶ CORNELL, R. M.; GIOVANOLI, R.; SCHNEIDER, W. Review of the hydrolysis of iron (III) and the crystallization of amorphous iron (III) hydroxide hydrate. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 46, n. 2, p. 115-134, 1989.
- ⁵⁷ BERNAL, J. D.; DASGUPTA, D. R.; MACKAY, A. L. The oxides and hydroxides of iron and their structural inter-relationships. **Clay Miner. Bull**, v. 4, n. 21, p. 15-30, 1959.
- ⁵⁸ RAJURKARA, K. P.; Zhu, D.; MCGEOUGH, J.A.; KOZAK, J.; DE SILVA, A. D. New developments in electro-chemical machining. **CIRP Annals-Manufacturing Technology**, v. 48, n. 2, p. 567-579, 1999.
- ⁵⁹ Kurniawan, T. A.; Chan, G.Y.S.; Lo, W.H.; Babel. S.; **Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals**. Chemical Engineering Journal 118 (2006) 83–98
- ⁶⁰ FU, F. WANG. Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407-418, 2011.
- ⁶¹ KIM, J.Y.; LEE, J. S.; KIM, K.; KIM, Y. T.; CHOI, J. **Electrolyte for electro-chemical machining of metal product**. U.S. Patent Application n. 12/245,181, 3 out. 2008.
- ⁶² SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª edição. São Paulo: Thomson Learning, 2006.
- ⁶³ KEECH, M.K.; MCCANN, D.S.; BOYLE A.J.; PINKOS, H. Effect of Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) and Tetrahydroxyquinone on Sclerodermatous Skin: Histologic and Chemical Studies. **Journal of Investigative Dermatology**, v. 47, n. 3, p. 235-246, 1966.
- ⁶⁴ OVIEDO, C.; RODRÍGUEZ, J. EDTA: the chelating agent under environmental scrutiny. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 901-905, 2003.
- ⁶⁵ ZAITOUN, M. A.; LIN, C. T. Chelating Behavior between Metal Ions and EDTA in Sol- Gel Matrix. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 10, p. 1857-1860, 1997.
- ⁶⁶ Kocot, P.; Karocki, A.; Stasicka, Z. Photochemistry of the Fe (III)–EDTA complexes: A mechanistic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, n. 1, p. 176-183, 2006.

- ⁶⁷ RINGBOM, A.; SIITONEN, S.; SAXÉN, B. The Fe (III)-EDTA-H₂O₂ complex and its analytical use. ***Analytica Chimica Acta***, v. 16, p. 541-545, 1957.
- ⁶⁸ AMJAD, Z. Controlling metal ion fouling in industrial water systems. 2007. Lubrizol Advanced Materials, ***The Analyst*** (Association of Water Technologies), 2007 (Vol. IX, No. 1), Disponível 10/07/2017 em: <https://www.lubrizol.com/-/media/Lubrizol/Water-Treatment/Documents/Carbosperse/Controlling-Metal-Ion-Fouling-in-Industrial-Water-Systems.pdf>
- ⁶⁹ GOLD, V., LOENING, K. L., MCNAUGHT, A. D., & SHEMI, P. IUPAC compendium of chemical terminology. **Blackwell Science, Oxford**, 1997. Disponível 10/07/2017 em: <http://goldbook.iupac.org/O04362.html>
- ⁷⁰ MCNAUGHT, A. D.; **Compendium of chemical terminology**. Oxford: Blackwell Science, 1997. Disponível 10/07/2017 em: <http://goldbook.iupac.org/R05222.html>
- ⁷¹ ATKINS, P.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; WELLER, M; ARMSTRONG, F. **Química Inorgânica**. Tradução da 4ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- ⁷² BRASIL. Agência nacional de vigilância sanitária. **Farmacopéia brasileira**. 5º.ed. Disponível 13/07/2017 em: http://www.anvisa.gov.br/hotsite/cd_farmacopeia/index.htm
- ⁷³ KUTSKY, R. J. **Handbook of vitamins and hormones**. Van Nostrand Reinhold Company, 1973.
- ⁷⁴ KUCHARSKI, H.; ZAJAC, J. **Handbook of vitamin C Research: Daily requirements, dietary sources and adverse effects**. Nova Science Publishers, Inc., 2009.
- ⁷⁵ DAVIES, M. B.; AUSTIN, J.; PARTRIDGE, D. A. **Vitamin C: its chemistry and biochemistry**. Royal society of chemistry, 1991.
- ⁷⁶ DRYHURST, G., KADISH. K. M., SCHELLER, F. & RENNEBERG, R. **Ascorbic acid**. Biological Electrochemistry 1, pp 256 – 278, (1982).
- ⁷⁷ FORNARO, A., COICHEV, N. Ácido L-ascórbico: reações de complexação e de óxido-redução com alguns íons metálicos de transição. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 642-650, 1998.
- ⁷⁸ DAVIES, M. B. Reactions of L-ascorbic acid with transition metal complexes. **Polyhedron**, v. 11, n. 3, p. 285-321, 1992.
- ⁷⁹ PLUG, C. M.; DEKKER, D.; BULT, A. Complex stability of ferrous ascorbate in aqueous solution and its significance for iron absorption. **Pharmaceutisch Weekblad**, v. 6, n. 6, p. 245-248, 1984.
- ⁸⁰ HSIEH, Y.H P. HSIEH, Y. P. Valence state of iron in the presence of ascorbic acid and ethylenediaminetetraacetic acid. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 45, n. 4, p. 1126-1129, 1997.

- ⁸¹ TAILOR, P. B.; AGRAWAL, A.; JOSHI, S. S. Evolution of electrochemical finishing processes through cross innovations and modeling. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, v. 66, p. 15-36, 2013.
- ⁸² Fadhel, D. H. Spectrophotometric determination of ascorbic acid in aqueous solutions. *Journal of AI - Nahrain University*, v. 15, n. 3, p. 88-94, 2012. Disponível 29/07/2017 em: <http://iasj.net/iasj?func=fulltext&ald=65118>
- ⁸³ NÖLTE, Joachim. *ICP Emission Spectrometry: a practical guide*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.
- ⁸⁴ LOHRENGEL, M.M., ROSENKRANZ, I. K., BETTERMANN H., SCHULTZE, J.W. Microscopic investigations of electrochemical machining of Fe in NaNO₃. *Electrochimica Acta*, v. 48, n. 20, p. 3203-3211, 2003.
- ⁸⁵ DAVYDOV, A. D.; VOLGIN, V. M.; LYUBIMOV, V. V. Electrochemical machining of metals: fundamentals of electrochemical shaping. *Russian journal of electrochemistry*, v. 40, n. 12, p. 1230-1265, 2004.
- ⁸⁶ KLOCKE, F.; ZEIS, M.; HARST, S.; KLINK, A.; VESELOVAC, D.; BAUMGARTNER, M. Modeling and simulation of the electrochemical machining (ECM) material removal process for the manufacture of aero engine components. *Procedia CIRP*, v. 8, p. 265-270, 2013.
- ⁸⁷ International Centre for Diffraction Data. *JCPDS Cards*. 2015. All rights reserved.
- ⁸⁸ FRANCE, D. E., OLDFIELD, F. (2000). Identifying goethite and hematite from rock magnetic measurements of soils and sediments. *Journal of Geophysical Research*, v. 105, n. B2, p. 2781-2795, 2000.
- ⁸⁹ JOZWIAK, W. K., KACZMAREK, E., MANIECKI, T. P., IGNACZAK, W., & MANIUKIEWICZ, W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Applied Catalysis A: General*, v. 326, p. 17–27. 2007
- ⁹⁰ SINHA, M. K., SAHU, S. K., MESHRAM, P., PRASAD, L. B., & PANDEY, B. D. Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of iron oxide powders of diverse morphologies from spent pickle liquor. *Powder Technology*, v. 276, p. 214-221, 2015.
- ⁹¹ LEGODI, M. A., & DE WAAL, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments*, v. 74, p.161–168, 2006.
- ⁹² KUMAR, N.; DAS, S.; BERNHARD, C. & VARMA, G. D. Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂. *Superconductor Science and Technology*, v. 26, p. 1-8, 2013.

- ⁹³ PHAM, V. H.; CUONG, T. V.; HUR, S. H.; OH, E.; KIM, E. J.; SHIN, E. W. & CHUNG, J. S. Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, pp. 3371–3377, 2011.
- ⁹⁴ SAIKIA, B. J. & PARTHASARATHY, G. Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. *Journal of Modern Physics*, v. 1, p. 206–210, 2010.
- ⁹⁵ MISHRA, D.; ARORA, R.; LAHIRI, S.; AMRITPHALE, S. S. & CHANDRA, N. Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles by solvothermal method. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, v. 50, pp. 628–631, 2014.
- ⁹⁶ LANDA, E. R. & GASTT, R. G. (1973). Evaluation of Crystallinity in hydrated ferric oxides. *Clays and Clay Minerals*, v. 2, pp. 121–130, 1973.
- ⁹⁷ MUSIC, S.; SANTANA, G. P.; SMIT, G.; GARG, V. K. Fe Mössbauer , FT-IR and TEM Observations of Oxide Phases Precipitated from Concentrated. *Croatica Chemica Acta*, v. 72, pp. 87–102, 1999.
- ⁹⁸ GOTIC, M., & MUSIC, S. Mossbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. *Journal of Molecular Structure*, v. 834–836, pp. 445–453, 2007.
- ⁹⁹ ULLAH, R., & DUTTA, J. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, pp. 194–200, 2008.
- ¹⁰⁰ LEFEVRE, G. In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 107, pp. 109–123, 2004.
- ¹⁰¹ BETANCUR, A. F.; PEREZ, F. R.; CORREA, M. M. & BARRERO, C. A. Quantitative approach in iron oxides and oxihydroxides by vibrational analysis. *Optica Pura Y Aplicada*, v. 878, pp. 269–275, 2012.
- ¹⁰² NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION (NASA). Infrared Spectra of various metal oxides in the region of 2 to 26 micros. 1966. Disponível em 02/09/2017: <https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html?id=56f14ad8b0366d0db3428f2f&assetKey=AS%3A342433482199042%401458653912107>.
- ¹⁰³ NIST Standard Reference Database 69: *NIST Chemistry WebBook*. Ferric Oxide (Pure Red Oxide). Disponível em 02/09/2017: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6004683&Mask=80#Refs>

- ¹⁰⁴ NAMDURI, H., & NASRAZADANI, S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. **Corrosion Science**, v.50, pp. 2493–2497, 2008.
- ¹⁰⁵ GROUP, M., & ROUGE, B. The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems – II. Study of cation deficiency in magnetite (Fe_3O_4) produced during its transformation to magemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). **Corrosion Science**, v. 34, pp. 1355–1365, 1993.
- ¹⁰⁶ SULISTYANINGSIH, T.; SANTOSA, J. S.; SISWANTA, D., & RUSDIARSO, B. Synthesis and Characterization of Magnetites Obtained from Mechanically and Sonochemically Assisted Co-precipitation and Reverse Co-precipitation Methods. **International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing**, v. 5, pp. 16–19, 2017.
- ¹⁰⁷ TRIVEDI, M.; NAYAK, G.; PATIL, S.; TALLAORAGADA, R. M.; LATIYAL, O. Studies of the Atomic and Crystalline Characteristics of Ceramic Oxide Nano Powders after Bio field Treatment. **Industrial Engineering & Management**, v. 4:3, pp.1 – 6, 2015
- ¹⁰⁸ THARANI, K., & NEHRU, L. C. Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticle by Precipitation Method. **International Journal of Advanced Research on Physical Science**, v. 2(8), pp. 47–50, 2015.
- ¹⁰⁹ SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. In: **Iron nutrition and interactions in plants**. Springer Netherlands, p. 3-27. 1991.
- ¹¹⁰ MOLLAH, M. Yousuf A. et al. Electrocoagulation (EC)—science and applications. **Journal of hazardous materials**, v. 84, n. 1, p. 29-41, 2001.
- ¹¹¹ PISOSCHI, A. M.; POP, A.; SERBAN, A.I.; FAFANEATA, C. Electrochemical methods for ascorbic acid determination. **Electrochimica Acta**, v. 121, p. 443-460, 2014.
- ¹¹² ZAHO, Y. E., CAI, C. Y., LUO, Y. Y., & HE, Z. H. FTIR Spectra of the $\text{M}(\text{EDTA})^{n-}$ Complexes in the Process of Sol-Gel Technique. **Journal of Superconductivity**, v. 17, pp. 383–387, 2004.
- ¹¹³ LANIGAN, K. C., & PIDSONY, K. Reflectance FTIR spectroscopic analysis of metal complexation to EDTA and EDDS. **Vibrational Spectroscopy**, v. 45, pp. 2–9, 2007.
- ¹¹⁴ JASINSKI, R. & IOB, A. FTIR Measurements of Iron Oxides on Low Alloy Steel. **Journal of TheElectrochemical Society**, v. 135, pp. 551–556, 1998.
- ¹¹⁵ YOHANNAN,P. C., TRESA, V. H., & PHILIP, D. FT-IR, FT-Raman and SERS spectra of Vitamin C. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 65, pp. 802–804, 2006.
- ¹¹⁶ JAISWAR, D. R., & AMIN, P. D. Solid-state characterization of ferrous ascorbate. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 4, 282-287, 2012.

¹¹⁷ ANJALI, DINESH, K. H. Microencapsulation of folic acid andferrous ascorbate for oral administration. ***European Journal of Biomedical and Pharmaceutical sciences***, v. 3, pp. 293-304, 2016.

¹¹⁸ SKINN, B.; LUCATERO, S.; HALL, T.; SNYDER, S.; TAYLOR, E. J. & INMAN, M. Electrochemical Machining Recycling for Metal Recovery and Waste Elimination. ***ASME. International Manufacturing Science and Engineering Conference, Materials; Micro and Nano Technologies; Properties, Applications and Systems; Sustainable Manufacturing***, v. 1, pp. 1-7, 2014.

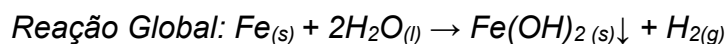
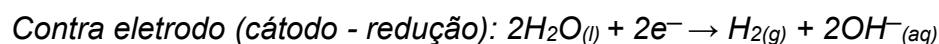
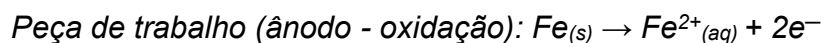
¹¹⁹ SKINN, B.; LUCATERO, S.; HALL, T.; SNYDER, S.; TAYLOR, E. J. & INMAN, M. ***Apparatus and method for recovery of material generated during electrochemical material removal in acidic electrolytes***, U.S. Patent Application n. 20160230303 A1, 2017.

APÊNDICE A: CÁLCULOS TEÓRICOS PARA ANÁLISES BALANÇO DE MASSA

APÊNDICE A.1: ESTIMATIVA DA QUANTIDADE DE ÍONS METÁLICOS REMOVIDOS DA PEÇA DE TRABALHO BASEADO NA LEI DE FARADAY

A lei de eletrólise de Faraday foi utilizada aqui como base para o cálculo teórico da quantidade de material metálico removido da peça de trabalho devido reação de dissolução anódica do aço SAE 4144M, desse modo a quantidade de substância sob oxidação ou redução em cada eletrodo durante a eletrólise é diretamente proporcional a quantidade de eletricidade que passa através da célula eletroquímica.⁴⁴ Entretanto para a possível realização deste cálculo no sistema deste projeto de pesquisa, faz-se necessária algumas simplificações, conforme descritas abaixo. O objetivo é estimar teoricamente a quantidade de ferro a ser removida da peça de trabalho durante a dissolução anódica em cada experimento, obtendo parâmetros tanto para a definição das novas configurações de soluções eletrolíticas em presença de agentes complexantes e/ou redutores, quanto para construção de curvas analíticas para determinação da Fe^{n+} solúvel que foram avaliadas nos item subsequentes deste trabalho.

- (i) Todo metal removido da peça de trabalho é Ferro (pois representa de 95% a 97% em massa da composição do aço SAE 4144M).
- (ii) A corrente considerada no cálculo será 1,5 A (pois foi o valor nominal obtido conforme Tabela 15)
- (iii) A única reação redox envolvida neste sistema é:



	Tempo de processo	Conversão unidades	Corrente Obtida = 1,5 A	Constante Faraday	Estequiometria	Massa Molar Fe
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
$Fe^{2+}_{removido} = 3 \text{ min}$		$\frac{60 \text{ seg}}{1 \text{ min}}$	$\frac{1,5 \text{ C}}{\text{seg}}$	$\frac{1 \text{ mol } e^{-}}{96485 \text{ C}}$	$\frac{1 \text{ mol Fe}}{2 \text{ mol } e^{-}}$	$\frac{55,85 \text{ g Fe}}{\text{mol Fe}}$

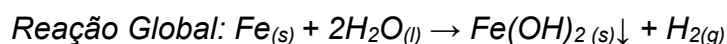
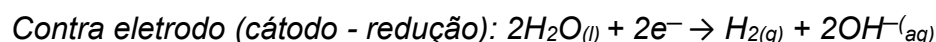
$$Fe^{2+}_{removido} = 0,0781 \text{ g} = 78,14 \text{ mg} = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

APÊNDICE A.2: BALANÇO DE MASSA TEÓRICO PARA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM PRESENÇA DE AGENTE COMPLEXANTE (NaCl E EDTA)

As considerações abaixo são necessárias para permitir o cálculo teórico do balanço de massa para ferro no processo de usinagem eletroquímica com solução eletrolítica de NaCl em presença de agente complexante EDTA tetrassódico.

- (i) Todo metal removido da peça de trabalho é Ferro (pois representa de 95% a 97% da composição do aço SAE 4144M) e considerado a quantidade teórica calculada no item anterior (apêndice A.1), ou seja, 78,14 mg;

- (ii) A única reação redox envolvida neste sistema é:



- (iii) Ferro é parcialmente precipitado na forma de $Fe(OH)_3$. O restante permanece em solução aquosa complexado com EDTA formando o quelato $Fe^{III}EDTA^{-}$.
- (iv) Dados reais utilizados para cálculo, foram retirados da configuração de 100 g.L⁻¹ NaCl juntamente com 15 g.L⁻¹ EDTA em pH_{inicial} = 10,4 e pH_{Final} = 12,1. Em proporções molares, EDTA tetrassódico está em excesso ($3,3 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹) na solução eletrolítica em relação a Fe^{n+} removido da peça de trabalho ($1,40 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹). Foi obtido: quantidade de precipitado gerado de $164,1 \pm 27,24$ mg e concentração de $FeEDTA^{-}$ no eletrólito de $623,1 \pm 72,5$ mg.L⁻¹.
- (v) A quantidade de Ferro removido da peça de trabalho (m_{Fe})_{peça} deve ser igual a quantidade de Ferro no precipitado (m_{Fe})_{ppt} somada com a quantidade de ferro complexado ($FeEDTA^{-}$) em solução eletrolítica (m_{Fe})_{solução}.

$$(m_{Fe})_{peça} = (m_{Fe})_{ppt} + (m_{Fe})_{solução}$$

Estimativa da quantidade de Ferro em solução (m_{Fe})_{solução}:

$$Fe = 55,85 \text{ g.mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = 55,85 \text{ g}$$

$$EDTA = 292,94 \text{ g.mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = 292,94 \text{ g}$$

Massa molar total $Fe^{III}EDTA^- = 348,79 \text{ g.mol}^{-1}$

% Ferro na composição de $Fe^{III}EDTA^- = 55,85 \div 348,79 = 16,07\%$

Concentração de $FeEDTA^-$ encontrada (resultado experimental) = $623,1 \pm 72,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

$$\frac{16,01 \% Fe}{Fe^{III}EDTA^-} \times \frac{623,1 \pm 72,5 \text{ mg } Fe^{III}EDTA^-}{L} \times \frac{1 L}{1000 \text{ mL}} \times \frac{30 \text{ mL Solução}}{\text{batelada}} = 2,99 \pm 0,35 \text{ mg } Fe^{3+} \text{ em solução}$$

Estimativa da quantidade de Ferro precipitado (m_{Fe})_{ppt}:

Considerando $Fe(OH)_3$

$Fe = 55,85 \text{ g.mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = 55,85 \text{ g}$

$O = 16 \text{ g.mol}^{-1} \times 3 \text{ mol} = 48 \text{ g}$

$H = 1 \text{ g.mol}^{-1} \times 3 \text{ mol} = 3 \text{ g}$

Massa molar total $Fe(OH)_3 = 106,85 \text{ g.mol}^{-1}$

% Ferro na composição de $Fe(OH)_3 = 55,85 \div 106,85 = 51,8\%$

Quantidade de precipitado formado (resultado experimental) = $164,1 \pm 27,24 \text{ mg}$

Quantidade de Ferro encontrada no precipitado:

$$\frac{51,8 \% Fe}{\text{mg } Fe(OH)_2} \times \frac{164,1 \pm 27,24 \text{ mg } Fe(OH)_2}{\text{batelada}} = 85,01 \pm 14,1 \text{ mg } Fe^{II} \text{ no precipitado}$$

Balanço Global:

$$(m_{Fe})_{peça} = (m_{Fe})_{ppt} + (m_{Fe})_{solução}$$

$$(m_{Fe})_{ppt} + (m_{Fe})_{solução} = \sim 78,14 \text{ mg (cálculo teórico pela lei Faraday)}$$

$$(85,01 \pm 14,1 \text{ mg}) + (2,99 \pm 0,35 \text{ mg}) = 87,90 \pm 14,45 \text{ mg}$$

[dados experimentais e considerações (i) até (v)]

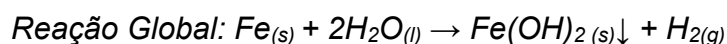
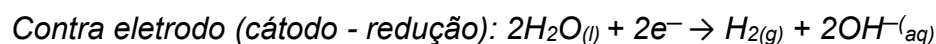
O cálculo mostra que as considerações são válidas, confirmando tanto o comportamento de precipitação dos metais da liga do aço SAE 4144M na forma de oxihidróxidos, quanto a complexação dos mesmos através da ação quelante do EDTA tetrassódico. Uma vez que a quantidade de ferro removido da peça de trabalho obtido pelos dados experimentais ($87,90 \pm 14,45 \text{ mg}$) é coerente quando comparado ao valor teórico obtido através da lei de Faraday ($78,14 \text{ mg}$).

APÊNDICE A.3: BALANÇO DE MASSA TEÓRICO PARA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA EM PRESENÇA DE AGENTE REDUTOR [NaCl E ÁCIDO (L) ASCÓRBICO]

As considerações abaixo são necessárias para permitir o cálculo teórico do balanço de massa para ferro no processo de usinagem eletroquímica com solução eletrolítica de NaCl em presença de agente redutor ácido (L) ascórbico.

- (i) Todo metal removido da peça de trabalho é Ferro (pois representa de 95% a 97% da composição do aço SAE 4144M) e considerado a quantidade teórica calculada no item anterior (apêndice A.1), ou seja, 78,14 mg;

- (ii) A única reação redox envolvida neste sistema é:



- (iii) Ferro é precipitado na forma de $Fe(OH)_2$, devido ação redutora do ácido (L) ascórbico em solução [$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$; $E^{\circ} = +0,771V$ (vs. EPH)].
- (iv) Dados reais utilizados para cálculo, foram retirados da configuração de 100 g.L⁻¹ NaCl juntamente com 20 g.L⁻¹ Ácido (L) ascórbico em pH_{inicial} = 1,4 e pH_{Final} = 3,7. Em proporções molares, ácido (L) ascórbico está em excesso (1,1.10⁻¹ mol.L⁻¹) na solução eletrolítica em relação a Feⁿ⁺ removido da peça de trabalho (1,40.10⁻³ mol.L⁻¹). Foi obtido: Quantidade de precipitado gerado de 29,5 ± 1,35 mg e concentração de Fe²⁺ no eletrólito de 628,98 ± 77,89 mg.L⁻¹.
- (v) A Quantidade de Ferro removido da peça de trabalho (m_{Fe})_{peça} deve ser igual a quantidade de Ferro no precipitado (m_{Fe})_{ppt} somada com a quantidade de ferro solúvel (meio ácido, pH < 5,5) e/ou complexado (Fe^{II}/Ascorbato em pH > 5,5) em solução eletrolítica (m_{Fe})_{solução}.

$$(m_{Fe})_{peça} = (m_{Fe})_{ppt} + (m_{Fe})_{solução}$$

Estimativa da quantidade de Ferro solúvel em solução (m_{Fe})_{solução} (pH < 5,5):

Concentração de Fe^{2+} encontrada (experimento) = $628,98 \pm 77,89 \text{ mg.L}^{-1}$.

$$\frac{628,98 \pm 77,89 \text{ mg } Fe^{2+}}{L} \times \frac{1 L}{1000 mL} \times \frac{30 mL \text{ Solução}}{\text{batelada}} = \mathbf{18,87 \pm 2,34 \text{ mg } Fe^{2+} \text{ no eletrólito}}$$

Estimativa da quantidade de Ferro complexado em solução (m_{Fe})_{solução} (pH > 5,5):

$$Fe = 55,85 \text{ g.mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = 55,85 \text{ g}$$

$$\text{Ácido (L) ascórbico} = 176,12 \text{ g.mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = 176,12 \text{ g}$$

$$\text{Massa molar total } Fe^{II}\text{Ascorbato}^{-} = 231,97 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\% \text{ Ferro na composição de } Fe^{II}\text{Ascorbato} = 55,85 \div 231,97 = \mathbf{24,07\%}$$

Concentração de $Fe^{II}\text{Ascorbato}$ encontrada (experimento) = não se aplica, pois pH_{Final} foi de 3,7 onde não há formação do complexo $Fe^{II}\text{Ascorbato}$ (apenas pH > 5,5)

Estimativa da quantidade de Ferro precipitado (m_{Fe})_{ppt}:

Considerando $Fe(OH)_2$

$$Fe = 55,85 \text{ g.mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = 55,85 \text{ g}$$

$$O = 16 \text{ g.mol}^{-1} \times 2 \text{ mol} = 32 \text{ g}$$

$$H = 1 \text{ g.mol}^{-1} \times 2 \text{ mol} = 2 \text{ g}$$

$$\text{Massa molar total } Fe(OH)_2 = 89,85 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\% \text{ Ferro na composição de } Fe(OH)_2 = 55,85 \div 89,85 = \mathbf{62,16\%}$$

$$\text{Quantidade de precipitado formado (resultado experimental)} = 29,5 \pm 1,35 \text{ mg}$$

Quantidade de Ferro encontrada no precipitado:

$$\frac{62,16 \% Fe}{\text{mg } Fe(OH)_2} \times \frac{29,5 \pm 1,35 \text{ mg } Fe(OH)_2}{\text{batelada}} = \mathbf{18,12 \pm 1,05 \text{ mg } Fe^{II} \text{ no precipitado}}$$

Balanço Global:

$$(m_{Fe})_{peça} = (m_{Fe})_{ppt} + (m_{Fe})_{solução}$$

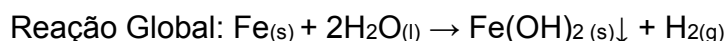
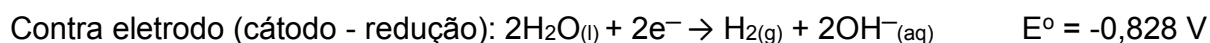
$$(m_{Fe})_{ppt} + (m_{Fe})_{solução} = \sim 78,14 \text{ mg (Cálculo teórico pela lei faraday apêndice A)}$$

$$(18,12 \pm 1,05 \text{ mg}) + (18,87 \pm 2,34 \text{ mg}) = 37,0 \pm 3,4 \text{ mg}$$

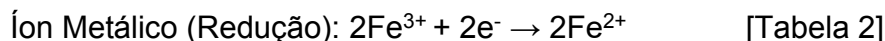
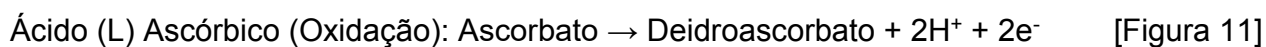
[Dados experimentais e considerações (i) até (v)]

A diferença entre o valor obtido pelo cálculo teórico (78,14 mg) quando comparado ao obtido pelos dados experimentais ($37,0 \pm 3,4$ mg) para a quantidade de massa de ferro removida da peça de trabalho é significativa, mostrando que as similares simplificações utilizadas no cálculo de balanço de massa em solução eletrolítica de NaCl e EDTA não são completamente válidas para o sistema com NaCl e ácido (L) ascórbico. Sugere-se então a ocorrência de reação redox paralela em presença de ácido (L) ascórbico, promovendo a redução dos íons metálicos presentes na solução eletrolítica logo após dissolução anódica, conforme abaixo.

Reação Dissolução anódica:



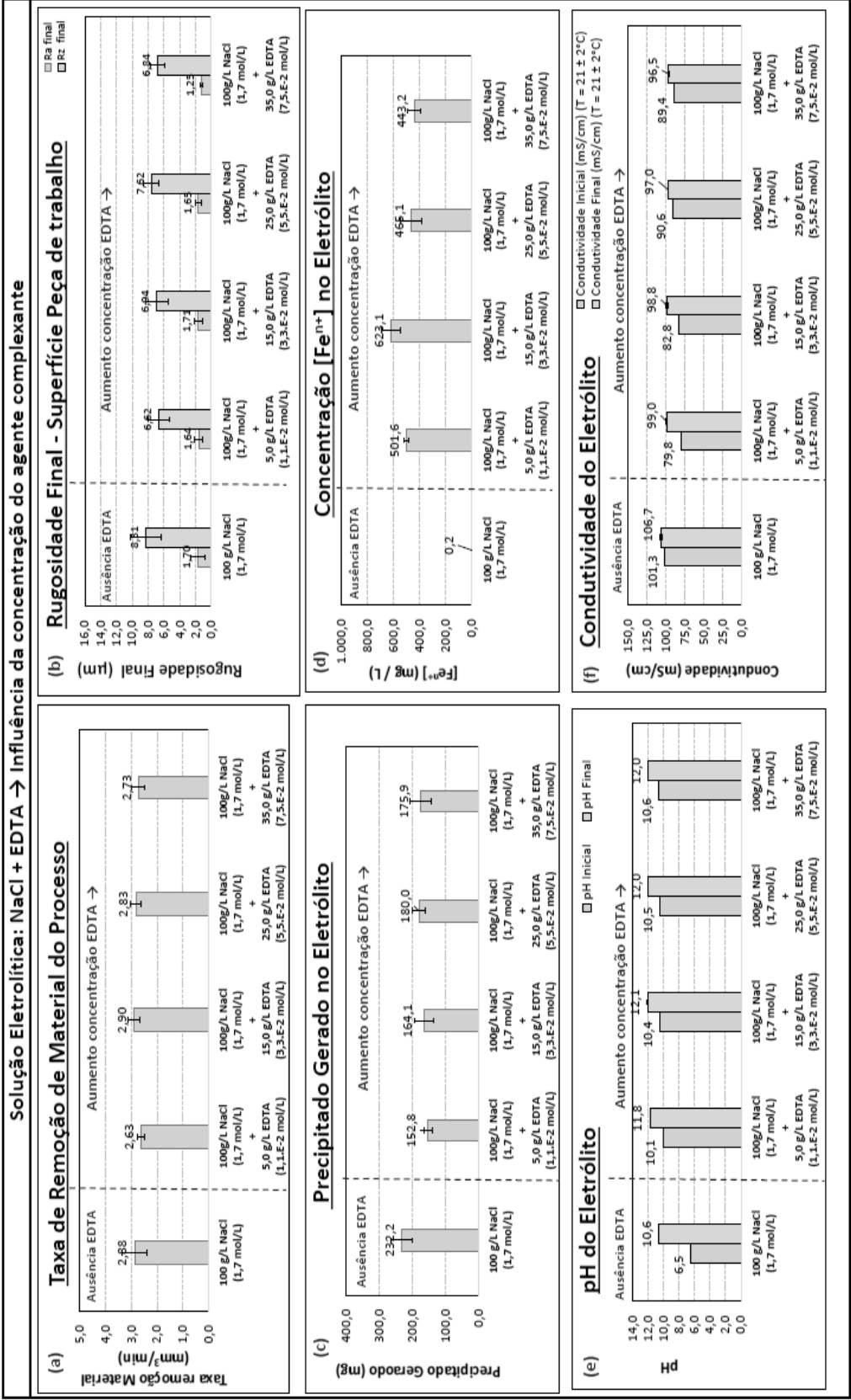
Reação paralela de redução íons metálicos dissolvidos:



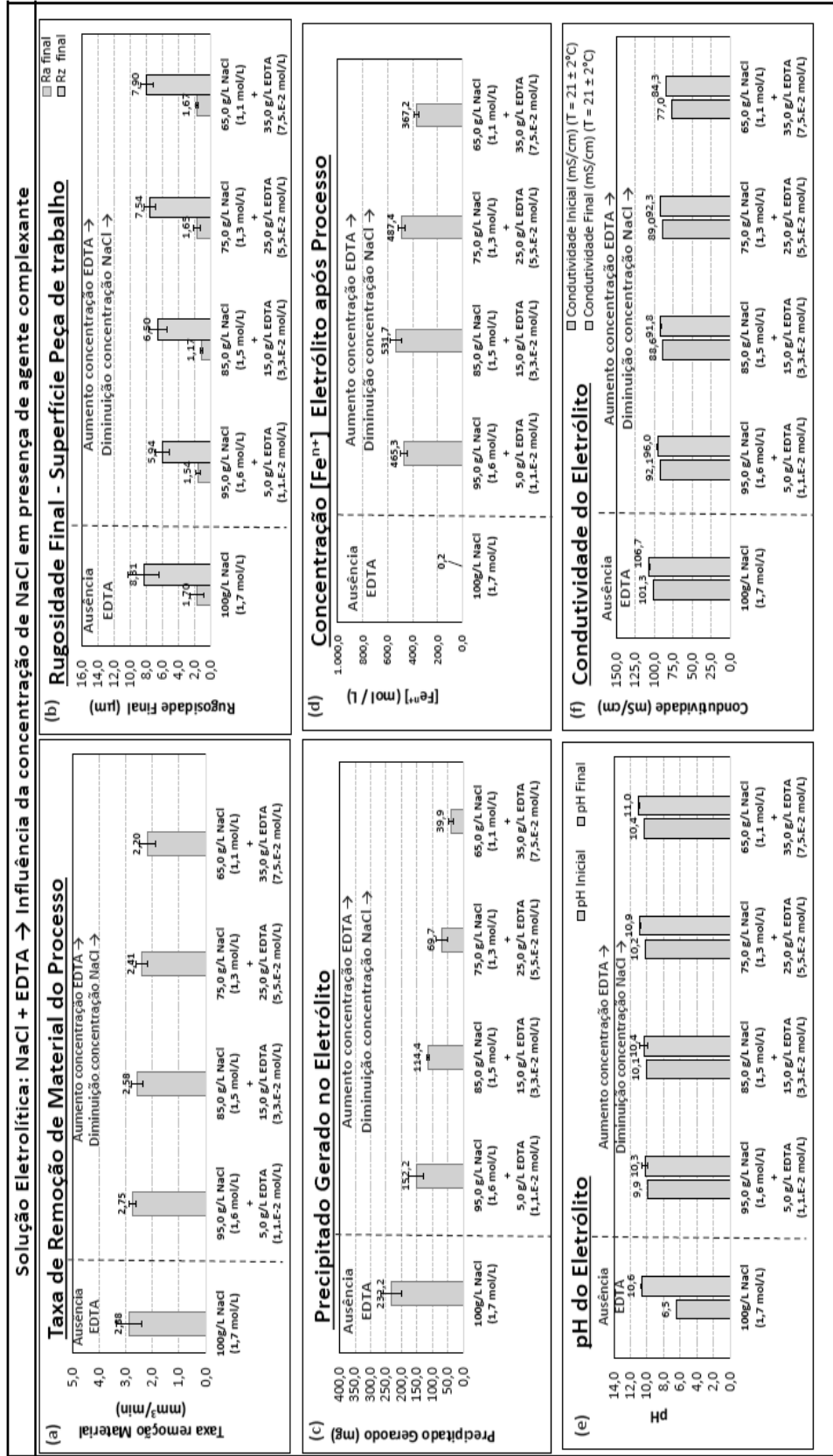
Tomando base essa nova consideração, inclusão da reação paralela de redução íons metálicos dissolvidos: descrita acima, e revisando o cálculo teórico baseado na lei de Faraday da quantidade de Fe^{2+} removido (apêndice A.1), agora com 4 moles eletrons envolvidos ao invés de apenas 2 moles de elétrons. O novo valor teórico obtido de 39,07 mg apresenta maior coerência frente aos dados experimentais reais ($37,0 \pm 3,4$ mg), sugerindo a real ocorrência dessa reação redox paralela no sistema de solução eletrolítica com NaCl e ácido (L) ascórbico.

APÊNDICE B: RESULTADOS DETALHADOS DA MODIFICAÇÃO DO ELETRÓLITO

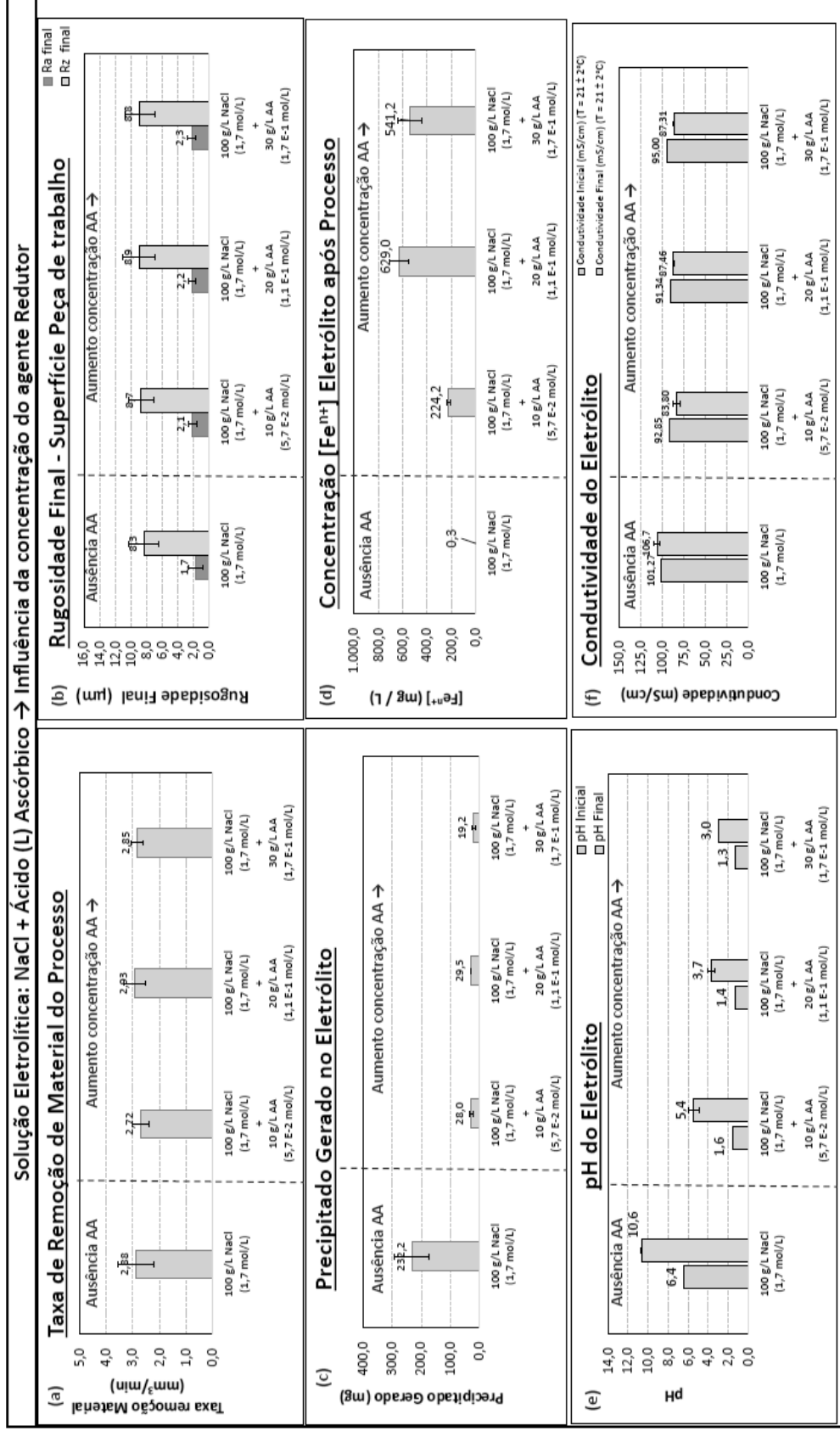
APÊNDICE B.1 NaCl + EDTA → INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE AGENTE COMPLEXANTE



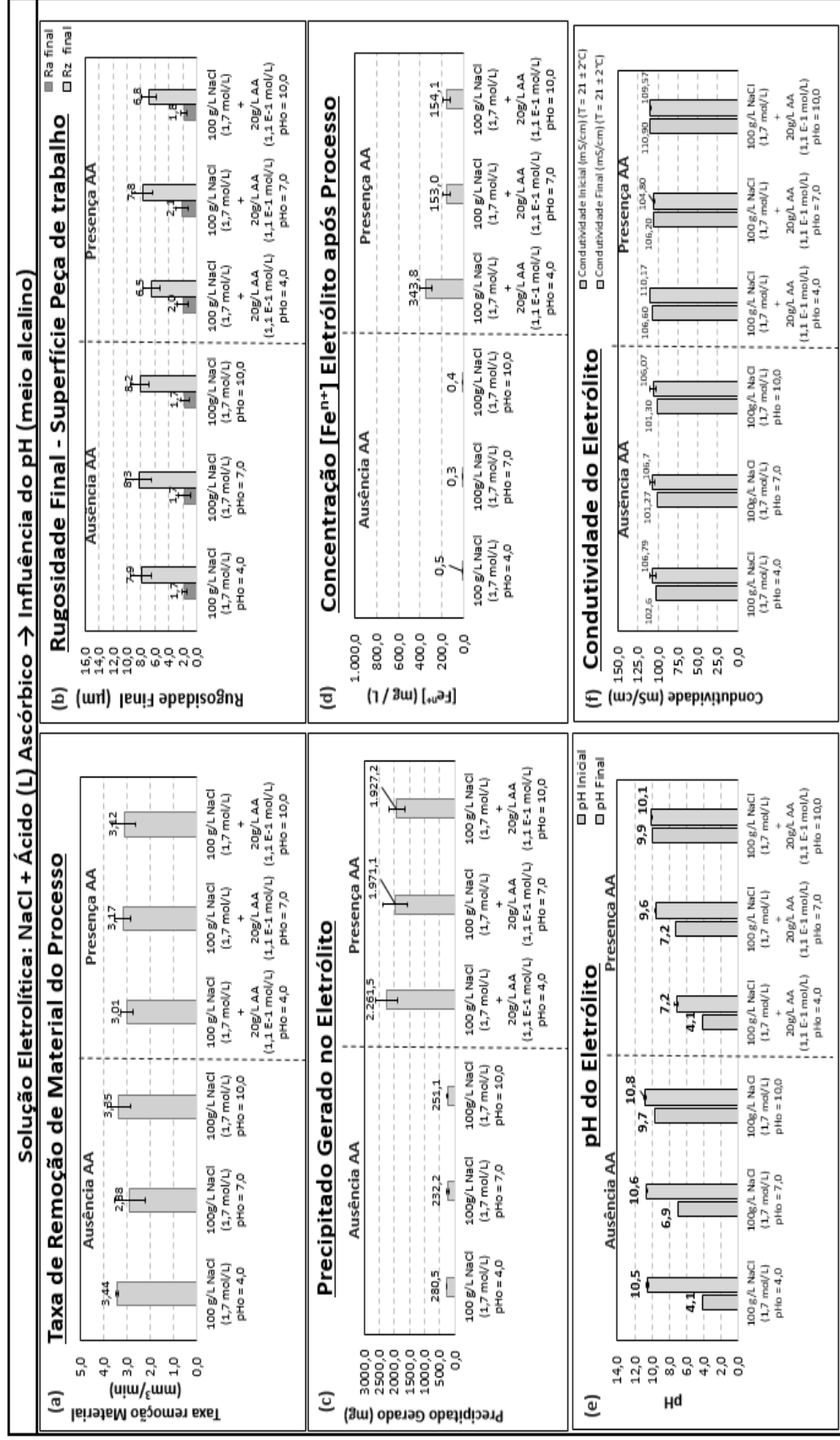
APÊNDICE B.2: NaCl + EDTA → INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NaCl EM PRESENÇA DE AGENTE COMPLEXANTE



APÊNDICE B.3: NaCl + ÁCIDO (L) ASCÓRBICO → INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO AGENTE REDUTOR



APÊNDICE B.4: NaCl + ÁCIDO (L) ASCÓRBICO → INFLUÊNCIA DO pH (MEIO ALCALINO)



APÊNDICE C: GEOMETRIA DO CONTRA ELETRODO UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS

